

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003190

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-052421  
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 6 日  
Date of Application:

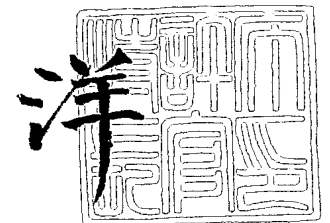
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 2 4 2 1 ]

出      願      人  
Applicant(s):        三菱化学株式会社  
                         三菱化学メディア株式会社  
                         日立マクセル株式会社

2 0 0 4 年 1 1 月   9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 1 0 5 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J11412  
【提出日】 平成16年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B41M 5/26  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株式会社  
                                内  
    【氏名】 宮沢 隆司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株式会社  
                                内  
    【氏名】 久保 秀之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
    【氏名】 長野 秀樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
    【氏名】 太田 寛紀  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 501495237  
    【氏名又は名称】 三菱化学メディア株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005810  
    【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100104880  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古部 次郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 081504  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216498  
    【包括委任状番号】 0306939  
    【包括委任状番号】 0115125

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

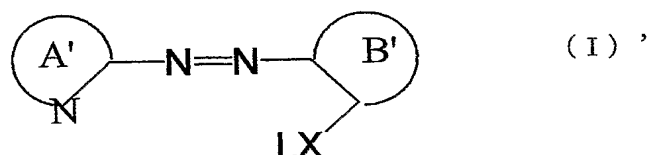
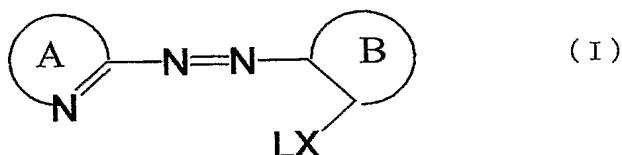
(A) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 340 nm 以上 450 nm 以下である化合物 60 重量% 以上 85 重量% 以下と、

(B) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 500 nm 以上 900 nm 以下である金属錯体化合物 15 重量% 以上 40 重量% 以下と、  
を含有する (但し、(A) 成分と (B) 成分との合計は 100 重量% である) ことを特徴とする光記録材料。

## 【請求項 2】

前記 (B) 成分は、下記一般式 (I) 及び/又は (I)' に示すアゾ化合物と、金属と、のアゾ金属キレート化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録材料。

## 【化 1】

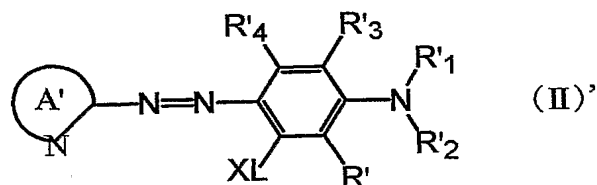
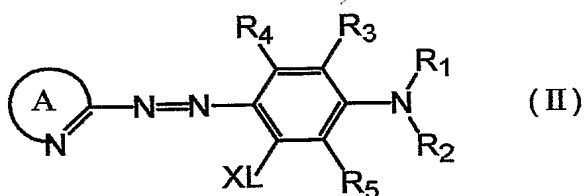


(式 (I) 又は (I)' 中、環 A 及び環 A' は、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、環 B および環 B' は、芳香環であり、L は、脱離しうる原子または基であり、X は、L が脱離することにより金属と配位することが可能な置換基である。)

## 【請求項 3】

前記 (B) 成分は、下記一般式 (II) 及び/又は (II)' で表されるアゾ化合物と、金属と、のアゾ金属キレート化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光記録材料。

## 【化 2】

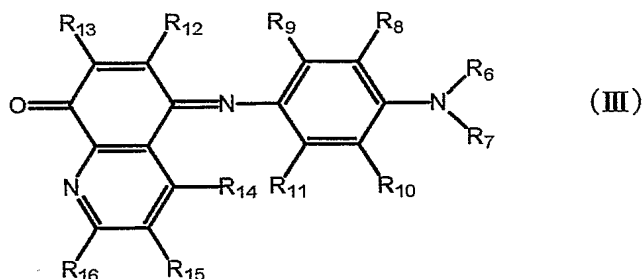


(式 (II) 又は (II)' 中、環 A および環 A' は、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、L は、脱離しうる原子または基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>' は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基又は置換されてもよいアルケニル基であり、これらは各々隣接する置換基と縮合環を形成してもよい。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>' 及び R<sub>5</sub>' は、任意の置換基である。)

## 【請求項 4】

前記 (B) 成分は、下記一般式 (III) に示す化合物と、金属イオン及び任意のアニオンと、からなる金属錯体化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の光記録材料。

## 【化 3】



(式 (III) 中、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよいアルケニル基であり、これらは互いに縮合して環構造を形成してもよく、またそれぞれ  $R_8$ 、 $R_{10}$  と縮合して飽和炭化水素環または飽和複素環構造を形成してもよい。 $R_8 \sim R_{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

## 【請求項 5】

前記アニオンが、1 価の一座配位子であることを特徴とする請求項 4 記載の光記録材料。

## 【請求項 6】

前記 (B) 成分が、遷移金属を有する金属錯体化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項記載の光記録材料。

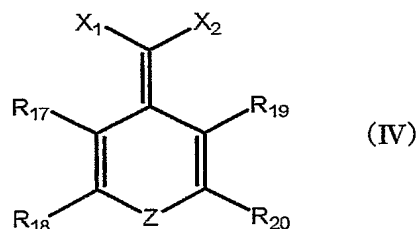
## 【請求項 7】

前記遷移金属が、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金及びパラジウムからなる群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 6 記載の光記録材料。

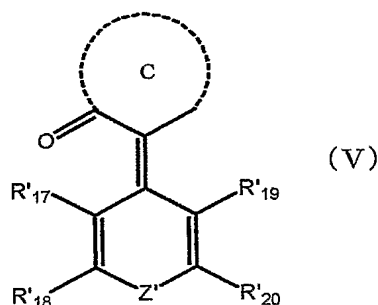
## 【請求項 8】

前記 (A) 成分が、下記一般式 (IV) 及び (V) に示す化合物から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 いずれか 1 項記載の光記録材料。

## 【化 4】



## 【化 5】



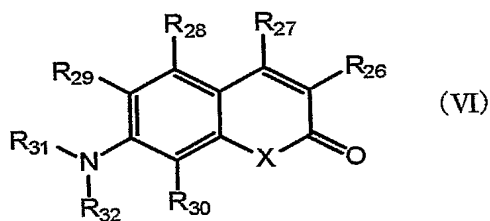
(式 (IV) 又は (V) 中、 $R_{17} \sim R_{20}$  及び  $R'_{17} \sim R'_{20}$  は、それぞれ独立に

、水素原子または任意の置換基である。但し、 $R_{17}$ と $R_{18}$ 、 $R_{19}$ と $R_{20}$ 、 $R_{17}$ と $R_{18}$ 、 $R_{19}$ と $R_{20}$ は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。当該炭化水素環及び当該複素環は、置換基を有していてもよい。 $X_1$ は、電子吸引性基であり、 $X_2$ は、水素原子または $-Q-Y$  ( $Q$ は、直接結合、炭素数1または2のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 $Y$ は、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、 $Y$ 以外に任意の置換基を有していてもよい。)である。環Cは、 $C=O$ と共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。 $Z$ 及び $Z'$ は、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{21}-$  ( $R_{21}$ は、水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-NR_{22}R_{23}$ で表されるアミノ基 ( $R_{22}$ 、 $R_{23}$ は、各々独立に、水素原子、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基、若しくは $-COR_{24}$  ( $R_{24}$ は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である))、または $-COR_{25}$  ( $R_{25}$ は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である)である)。

#### 【請求項9】

前記(A)成分は、下記一般式(VI)に示す化合物であることを特徴とする請求項1乃至8いずれか1項記載の光記録材料。

#### 【化6】



(式(VI)中、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{33}-$ を表す。 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ は、それぞれ独立して水素原子または任意の置換基を表す。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ は、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよい直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。また $R_{26} \sim R_{33}$ のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてもよい。)

#### 【請求項10】

前記一般式(VI)において、 $X$ が、 $-O-$ 、 $-NR_{33}-$ であり、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ が置換されてもよい炭素数1~12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、置換されてもよい炭素数7~18のアラルキル基であり、 $R_{29}$ と $R_{31}$ 、 $R_{30}$ と $R_{32}$ の一方または両方が飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてもよい構造であることを特徴とする請求項9記載の光記録材料。

#### 【請求項11】

前記(B)成分が、前記(A)成分の結晶化を阻害することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の光記録材料。

#### 【請求項12】

前記(B)成分の分解開始温度が、前記(A)成分の分解開始温度以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の光記録材料。

#### 【請求項13】

基板と、  
前記基板上に設けられ、光による情報の記録又は再生が可能な記録層と、を有し、  
前記記録層は、請求項1乃至12いずれか1項記載の光記録材料を含有することを特徴とする光学記録媒体。

#### 【請求項14】

前記光が、波長350nm~530nmのレーザー光であることを特徴とする請求項13

記載の光学記録媒体。

【請求項 1 5】

前記（B）成分の吸収強度を測定することにより、前記記録層の膜厚の測定及び膜厚の管理がされることを特徴とする請求項 1 3 記載の光学記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光記録材料及び光学記録媒体

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は光記録材料等に関し、より詳しくは、青色レーザ対応の光記録材料等に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

現在、CD-R/RW、DVD-R/RW、MO等の各種光学記録媒体は、大容量の情報記憶でき、ランダムアクセスが容易であるために、コンピュータのような情報処理装置における外部記憶装置として広く認知され普及している。これらの中でも、CD-RやDVD-Rに代表される有機色素系光学記録媒体は、低コスト、且つ、製造が容易であるという点で、優位性を有するものと考えられている。

また、取り扱う情報量の増大により、媒体の記録密度を高めることが望まれている。近年、開発が著しい青色レーザ等の発振波長の短いレーザ光を用いた高密度の記録再生可能な光学記録媒体が提唱されつつある。

しかし、一般に、CD-RやDVD-R等として市販されている光学記録媒体の場合、例えば、CD-Rは波長780nm程度のレーザ光による記録・再生に適するように、またDVD-Rは波長600～700nm程度のレーザ光による記録・再生に適するように設計されており、このような、比較的長波長のレーザ光を用いる光学的記録・再生用に適合する光学記録媒体では、より短波長のレーザを用いて記録・再生すると、反射率が低く記録・再生ができないという問題を有している。

よって、このような短波長のレーザ光による記録・再生に適する光学記録媒体の記録層に使用される有機色素化合物についても、従来から使用されているレーザ光の波長より短い波長において吸収特性を有する色素が検討され、このような色素を記録層に用いた光学記録媒体が報告されている（特許文献1参照）。また、本出願人も、特定の分子構造のカルボスチリル化合物が記録層に含有される光学記録媒体について報告した（特許文献2、特許文献3参照）。

【0 0 0 3】

【特許文献1】特開2001-096918号公報

【特許文献2】特開2001-287466号公報

【特許文献3】特開2003-127542号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

ところで、青色レーザを利用した光学記録媒体に使用される記録用色素に求められる性能は前述の反射率のほか、ディスクにした際の記録特性はもちろん、記録感度、基板上への塗布時の製膜性、保存安定性、耐光性等様々な性能が要求されるが、色素単体でこれらの特性を同時に満たすような青色レーザ用の記録用色素は、未だ実現されていない。

このような記録層の記録特性を向上させるために、特性を補う性質を持つ添加剤を任意の割合で色素に混合させる方法等が検討されている。しかし、短波長のレーザ光による記録・再生に適する光学記録媒体の記録層に使用される有機色素化合物の記録感度を損なわず、記録特性を向上させるのに最適な添加剤及び添加量は未だ見出されておらず、基板上への塗布時の製膜性、保存安定性、耐光性等を高い水準で満たす有機色素系光学記録媒体は実現されていない。

【0 0 0 5】

本発明は、このような青色レーザを利用した光学記録媒体等を使用される光記録材料を開発する際に問題を解決すべくなされたものである。

即ち、本発明の目的は、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料を提供することにある。



また、本発明の他の目的は、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能な光学記録媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、鋭意検討の結果、青色レーザに高い感受性を有し、吸収極大が波長340nm～450nmにある化合物と、特定の金属錯体と、を組み合わせることにより、耐光性等を高い水準で満たす光記録材料が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

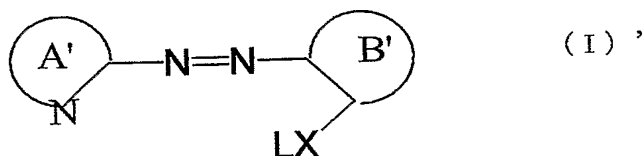
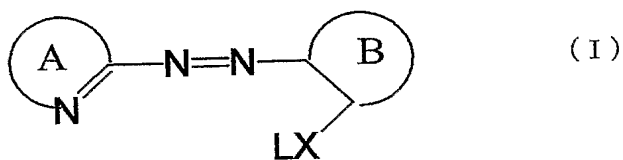
すなわち、本発明は、(A) 最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が340nm以上450nm以下である化合物60重量%以上85重量%以下と、(B) 最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が500nm以上900nm以下である金属錯体化合物15重量%以上40重量%以下と、を含有する(但し、(A)成分と(B)成分との合計は100重量%である)ことを特徴とする光記録材料を要旨とするものである。

【0007】

本発明が適用される光記録材料において、(B)成分は、下記一般式(I)及び/又は(I)'に示すアゾ化合物と、金属と、のアゾ金属キレート化合物であることを特徴とすれば、基板上への塗布時の製膜性、保存安定性、耐光性、記録感度等の記録特性を向上させることが出来る。

【0008】

【化1】



【0009】

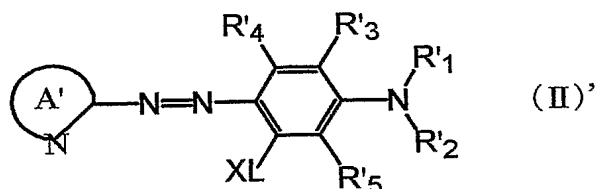
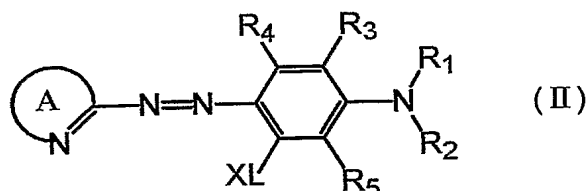
(式(I)又は(I)'中、環A及び環A'は、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、環Bおよび環B'は、芳香環であり、Lは、脱離しうる原子または基であり、Xは、Lが脱離することにより金属と配位することが可能な置換基である。)

【0010】

さらに、(B)成分は、下記一般式(II)及び/又は(II)'で表されるアゾ化合物と、金属と、のアゾ金属キレート化合物であることが好ましい。

【0011】

## 【化2】



## 【0012】

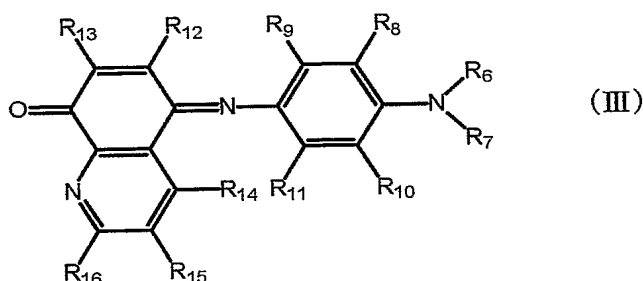
(式 (I I) 又は (I I) ' 中、環 A および環 A' は、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、L は、脱離しうる原子または基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>' は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基又は置換されてもよいアルケニル基であり、これらは各々隣接する置換基と縮合環を形成してもよい。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>' 及び R<sub>5</sub>' は、任意の置換基である。)

## 【0013】

また、本発明が適用される光記録材料において、(B) 成分は、下記一般式 (I I I) に示す化合物と、金属イオン及び任意のアニオンと、からなる金属錯体化合物であることが好ましい。

## 【0014】

## 【化3】



## 【0015】

(式 (I I I) 中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよいアルケニル基であり、これらは互いに縮合して環構造を形成してもよく、またそれぞれ R<sub>8</sub>、R<sub>10</sub> と縮合して飽和炭化水素環または飽和複素環構造を形成してもよい。R<sub>8</sub> ~ R<sub>16</sub> は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

## 【0016】

本発明が適用される光記録材料において使用する任意のアニオンは、1 価の一座配位子であることが好ましい。

## 【0017】

また、(B) 成分が、遷移金属を有する金属錯体化合物であることが好ましい。さらに、このような遷移金属が、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金及びパラジウムからなる群から選ばれるものであることが好ましい。

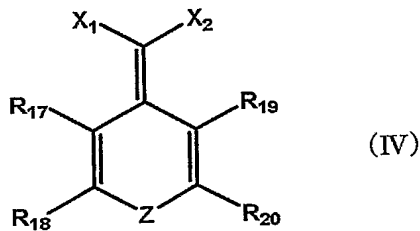
## 【0018】

次に、本発明が適用される光記録材料において、(A) 成分が、下記一般式 (I V) 及

び (V) に示す化合物から選ばれるものであることが好ましい。

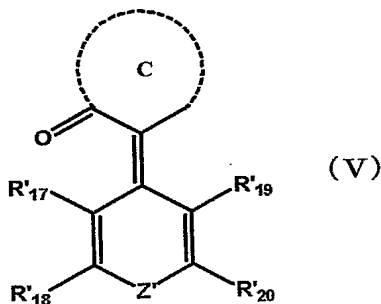
【0019】

【化4】



【0020】

【化5】



【0021】

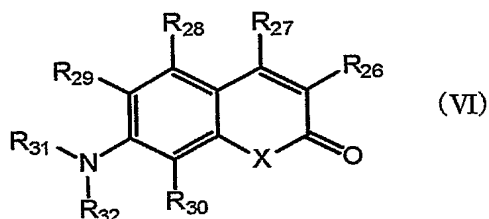
(式 (IV) 又は (V) 中、 $R_{17} \sim R_{20}$  及び  $R'_{17} \sim R'_{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基である。但し、 $R_{17}$  と  $R_{18}$ 、 $R_{19}$  と  $R_{20}$ 、 $R_{17}'$  と  $R_{18}'$ 、 $R_{19}'$  と  $R_{20}'$  は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。炭化水素環及び複素環は、置換基を有していてもよい。 $X_1$  は、電子吸引性基であり、 $X_2$  は、水素原子または  $-Q-Y$  ( $Q$  は、直接結合、炭素数1または2のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 $Y$  は、電子吸引性基であり、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基は、 $Y$  以外に任意の置換基を有していてもよい。) である。環  $C$  は、 $C=O$  と共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。 $Z$  及び  $Z'$  は、それぞれ  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{21}-$  ( $R_{21}$  は、水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-NR_{22}R_{23}$  で表されるアミノ基 ( $R_{22}$ 、 $R_{23}$  は、各々独立に、水素原子、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基、若しくは  $-COR_{24}$  ( $R_{24}$  は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である))、または  $-COR_{25}$  ( $R_{25}$  は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である) である)。

【0022】

また、本発明が適用される光記録材料において、(A) 成分は、下記一般式 (VI) に示す化合物であることが好ましい。

【0023】

【化6】



## 【0024】

(式(VI)中、Xは—O—、—S—、—NR<sub>33</sub>—を表す。R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>は、それぞれ独立して水素原子または任意の置換基を表す。R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>は、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよい直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。またR<sub>26</sub>～R<sub>33</sub>のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてもよい。)

## 【0025】

一般式(VI)で示される化合物において、Xが、—O—、—NR<sub>33</sub>—であり、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>が置換されてもよい炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、置換されてもよい炭素数7～18のアラルキル基であり、R<sub>29</sub>とR<sub>31</sub>、R<sub>30</sub>とR<sub>32</sub>の一方または両方が飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてもよい構造であることが好ましい。

## 【0026】

また、本発明が適用される光記録材料において、(B)成分が(A)成分の結晶化を阻害するものであることが好ましい。

さらに、(B)成分の分解開始温度が(A)成分の分解開始温度以下であることが好ましい。

## 【0027】

次に、本発明によれば、基板と、基板上に設けられ、光による情報の記録又は再生が可能な記録層と、を有し、記録層は、前述した光記録材料を含有することを特徴とする光学記録媒体が提供される。

光学記録媒体の情報の記録又は再生に使用される光は、波長350nm～530nmのレーザ光であることが好ましい。

また、記録層に含有される光記録材料の(B)成分の吸収強度を測定することにより、記録層の膜厚の測定及び膜厚の管理がされることが好ましい。

## 【0028】

尚、本発明が適用される光記録材料における吸収極大は、クロロホルム溶液又はメタノール溶液中で測定した値のことを言い、どちらかの溶液中での吸収極大が340nm以上、450nm以下、又は、500nm以上、900nm以下の範囲にあればよい。尚、光記録材料を膜状に形成した場合の極大吸収は、クロロホルム溶液又はメタノール溶液中で測定した値から、-10～10nm程度変動すると考えられる。

## 【発明の効果】

## 【0029】

かくして本発明によれば、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料が提供される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0030】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態と言う)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

本実施の形態が適用される光記録材料は、(A)最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が340nm以上450nm以下である化合物60重量%以上85重量%以下と、(B)最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が500nm以上900nm以下である金属錯体化合物15重量%以上40重量%以下と、を含有する(但し、(A)成分と(B)成分との合計は100重量%である)ことにより、保存安定性、耐光性、記録感度等の記録特性を向上させることが出来る、さらに、光学記録媒体の基板上への塗布時の製膜性を向上させることができる。このような塗布時の製膜性が向上するのは、(B)成分の金属錯体化合物が、(A)成分の有機色素化合物等と比べ、非常に嵩高い立体構造をとるため、適度に分散されるた有機色素化合物の結晶化が妨げられるためと考えられる。また、金属錯体化合物の波長400nm以

下の吸収が、OD値で20以下程度であることが好ましい。

#### 【0031】

本実施の形態で使用する(B)成分の金属錯体化合物は、(A)成分の化合物の吸収スペクトルに悪影響を与えないために、吸収極大が通常500nm、好ましくは550nm以上、通常900nm以下、好ましくは850nm以下の可視光から近赤外の領域に吸収をもつことが必要である。金属錯体化合物が、このような可視光領域の吸収を有することにより、この領域の光が金属錯体化合物に吸収され、(A)成分の化合物へのダメージが軽減されることが考えられる。

また、光記録材料における(B)成分の金属錯体化合物の含有量は、通常15重量%以上、好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは25重量%以上であり、通常、40重量%以下、好ましくは37重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下である。(B)成分の金属錯体化合物の含有量が過度に小さいと、塗布時の製膜性、保存安定性、耐光性等の記録特性の向上が見られない。また、含有量が過度に大きいと、(A)成分の化合物の含有量が低減し、十分な記録を行うことが出来ない。また、金属錯体化合物は、波長400nm以下にも小さいながらも吸収を有するため、(A)成分の化合物のスペクトル形状に影響を与えるので好ましくない。

#### 【0032】

本実施の形態で使用する(B)成分の金属錯体化合物を構成する金属は、一般式(I)または(I)'と配位形成能力があれば特に限定されず、遷移元素または典型元素でもよく、その酸化数も限定されない。また、錯体における金属とアゾ色素の比も特に問わないが、遷移金属1に対してアゾ色素2の割合で配位した構造が好ましい。中でも特に遷移金属として、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、銅、白金、パラジウムを含む構造が好ましい。

#### 【0033】

本実施の形態で使用する(B)成分の金属錯体化合物としては、一般式(I)及び一般式(I)'で示されるアゾ色素と金属イオンからなるアゾキレート金属錯体、一般式(II)で示される化合物と金属イオン、任意のアニオンからなる金属錯体を挙げることができる。尚、金属錯体化合物は同一種に限らず、複数種の金属錯体化合物を使用しても良い。

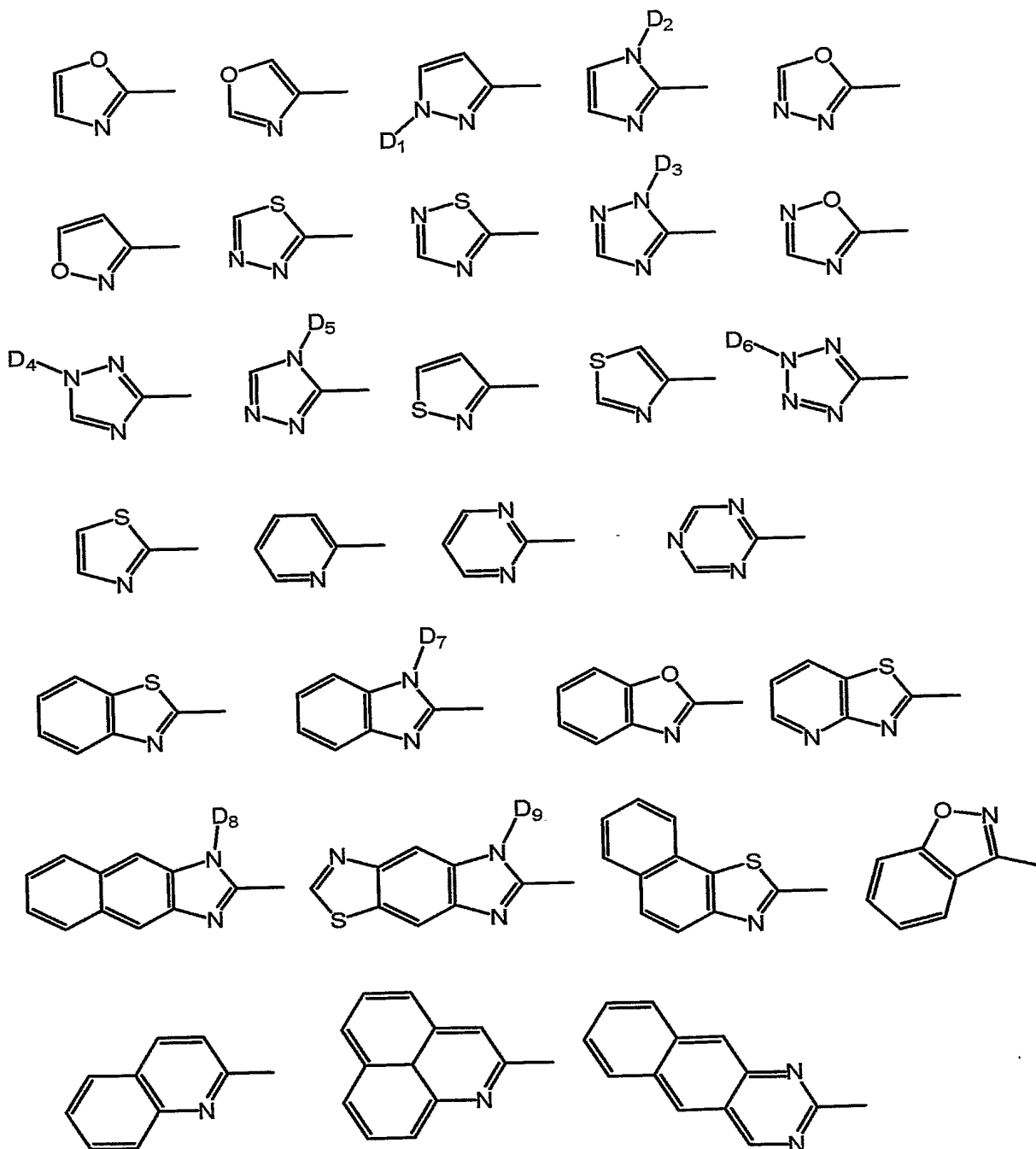
#### 【0034】

一般式(I)、(I)'で示される化合物と金属とがキレート結合することにより金属錯体化合物が形成される。一般式(I)、(I)'で表されるアゾ化合物の分子量は、通常、2000以下であり、好ましくは1500以下である。

一般式(I)または(I)'で表される化合物において、環A又は環A'は、環A又は環A'が結合している炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環を表す。芳香環の構造は、配位可能な位置に窒素原子を有していれば単環でも縮合環でも良く、例えば、以下に例示するような芳香環が挙げられる。

#### 【0035】

【化7】



【 0 0 3 6 】

【0036】  
ここで、D<sub>1</sub>～D<sub>9</sub>は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシル基のいずれかを表す。また、芳香環は水素原子以外に任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数も位置にも特に制限はない。この中で、環AまたはA'として好ましい構造としては、5～6員環の単環及び2縮合環であり、中でも、特にベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピラゾール環、イソキサゾール環が好ましい。

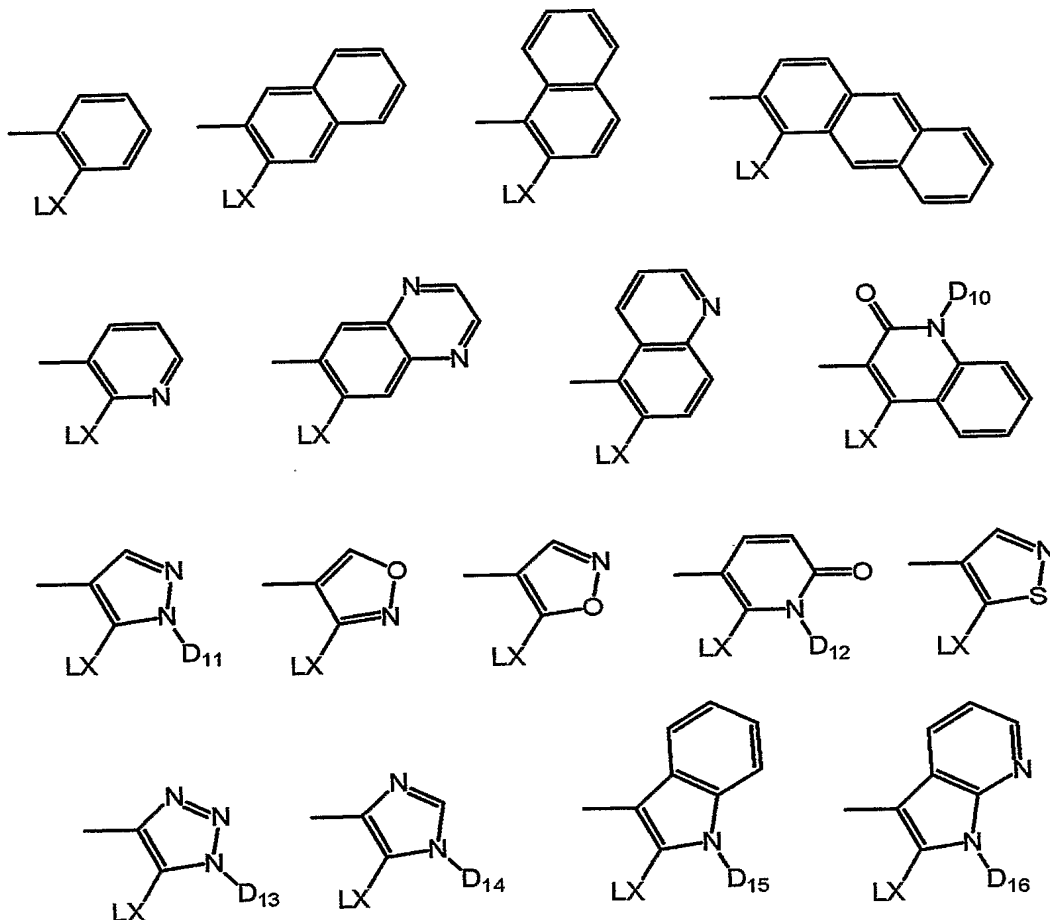
【 0 0 3 7 】

【0037】  
芳香環Bは、置換基L Xを有している芳香環を表す（但し、Lは脱離しうる原子または基であり、XはLが脱離することにより金属と配位することが可能な置換基である）。芳

香環の種類としては芳香族炭化水素環、複素芳香環いずれでもよく、また単環でも複数の芳香環が縮合した環でもよい。このような芳香環Bで表される化合物には、例えば以下のような芳香環が挙げられる。なお、単環としては5員環から6員環が好ましく、縮合環としては2縮合環が合成の容易さから好ましい。

【0038】

【化8】



【0039】

ここで、D<sub>10</sub>～D<sub>16</sub>は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシル基のいずれかを表す。また芳香環は水素原子以外に任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数も位置も特に制限はない。芳香環Bで示される環構造において、好ましい構造は、ベンゼン環またはナフチル環であり、特に、一般式(I I)及び(I I)'で示されるようなアゾ基のパラ位にアミノ基を有するベンゼン環構造が特に好ましい。

一般式(I I)又は(I I)'において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基又は置換されてもよいアルケニル基であり、これらは各々隣接する置換基と縮合環を形成してもよい。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>'及びR<sub>5</sub>'は、任意の置換基である。以下、一般式(I I)におけるR<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>について説明する。尚、一般式(I I)'におけるR<sub>1</sub>'～R<sub>5</sub>'については、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>と同様なものが挙げられる。

【0040】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の直鎖または分岐のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～12のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基である。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とは、相互に結合して、他のヘテロ原子を1ない

し複数個含む環を形成していてもよい。このようにして形成される環は、5～6員環が好ましい。更に $R_1$ 及び $R_2$ の一方もしくは双方がベンゼン環の $R_3$ または $R_5$ と結合して環を形成しても良く、好ましくは5～7員環を形成することである。

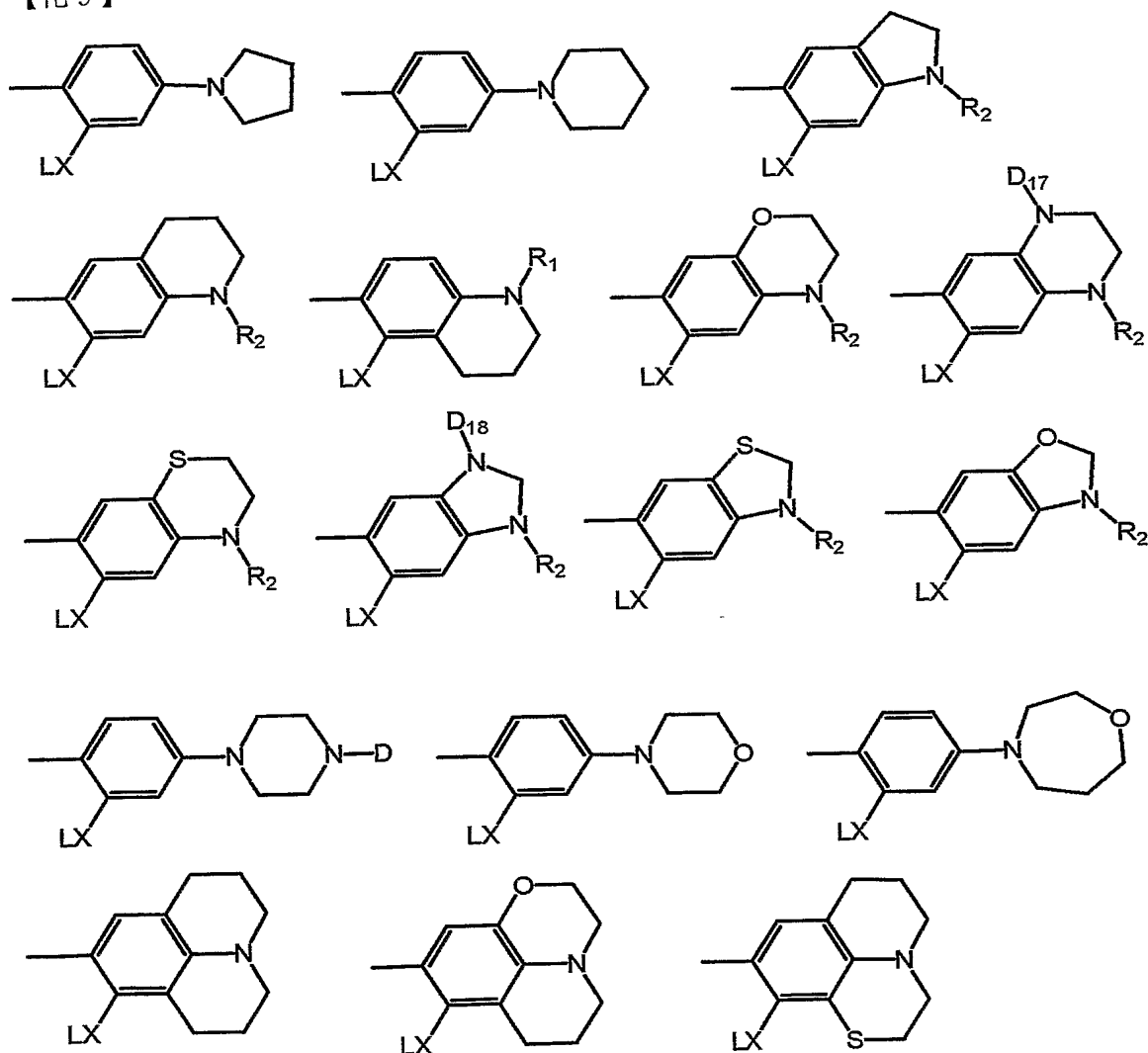
また $R_3$ 、 $R_5$ がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を有し、その先で $R_1$ 、 $R_2$ と縮合して飽和複素環を形成してもよい。その環として好ましくは、5～7員環構造である。更にこれらの $R_1$ 及び $R_2$ が結合して形成される環や、 $R_1$ 、 $R_2$ がベンゼン環と結合して形成される環には、置換基が結合していてもよい。

#### 【0041】

ここで、 $(-NR_1R_2)$ が環構造である場合の例としては、以下に示すものが挙げられる。

#### 【0042】

##### 【化9】



#### 【0043】

ここで、 $D_{17}$ 、 $D_{18}$ は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシル基のいずれかを表す。また芳香環は任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数や位置も特に制限はない。

$R_1$ 、 $R_2$ の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～12のものが好ましく、特に炭素数3～7のものが好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ の直鎖または分岐のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～12のものが好ましく、特に炭素数2～6のものが好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～20の



ものが好ましく、これらの芳香族環は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0044】

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  は、水素原子または任意の置換基を表す。任意の置換基の例としては、次のようなものが例示される。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ヘプチル基等の置換されてもよい炭素数1~18の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の置換されてもよい炭素数3~18の環状アルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の置換されてもよい炭素数2~18の直鎖又は分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の置換されてもよい炭素数3~18の環状アルケニル基；2-チエニル基、2-ピリジル基、4-ピペリジル基、モルホリノ基等の置換されてもよい複素環基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基等の置換されてもよい炭素数6~18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の置換されてもよい炭素数7~20のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等の置換されてもよい炭素数1~18の直鎖または分岐のアルコキシ基；プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基等の置換されてもよい炭素数3~18の直鎖または分岐のアルケニルオキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、 $n$ -プロピルチオ基、 $n$ -ブチルチオ基、 $sec$ -ブチルチオ基、 $tert$ -ブチルチオ基等の置換されてもよい炭素数1~18の直鎖または分岐のアルキルチオ基が挙げられる。

#### 【0045】

他の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基；ニトロソ基；シアノ基；イソシアノ基；シアナト基；イソシアナト基；チオシアナト基；イソチオシアナト基；メルカプト基；ヒドロキシ基；ヒドロキシアミノ基；ホルミル基；スルホン酸基；カルボキシ基； $-COR_{34}$  で表されるアシル基； $-NR_{35}R_{36}$  で表されるアミノ基； $-NHCOR_{37}$  で表されるアシルアミノ基； $-NHCOOR_{38}$  で表されるカーバメート基； $-COOR_{39}$  で表されるカルボン酸エステル基； $-OCOR_{40}$  で表されるアシルオキシ基； $-CONR_{41}R_{42}$  で表されるカルバモイル基； $-SO_2R_{43}$  で表されるスルホニル基； $-SOR_{44}$  で表されるスルフィニル基； $-SO_2NR_{45}R_{46}$  で表されるスルファモイル基； $-SO_3R_{47}$  で表されるスルホン酸エステル基； $-NH_2SO_2R_{48}$  で表されるスルホンアミド基が挙げられる。これらの置換基の位置は特に限定されず、置換基の数は、1~4個の範囲で可能である。複数の置換基を有する場合、同種でも異なってもよい。

#### 【0046】

ここで、 $R_{34}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ 、 $R_{40}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{48}$  は、置換されてもよい炭化水素基、または置換されてもよい複素環基を表し、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{45}$ 、 $R_{46}$  は水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基のいずれかを表す。

#### 【0047】

$R_{34}$ ~ $R_{48}$  で表される炭化水素基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ヘプチル基等の炭素数1~18の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3~18の環状アルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~18の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3~18の環状アルケニル基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7~20のアラルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数6~18アリール基を表す。これらの基のアルキル鎖部分及びアリール基部分は後述するアルキル鎖部分が有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

#### 【0048】

また、 $R_{34}$ ~ $R_{48}$  で表される複素環基は、4-ピペリジル基、モルホリノ基、2-

モルホリニル基、ピペラジル基等の飽和複素環でも、2-フリル基、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、2-キノリル基等の芳香族複素環でもよい。これらは複数のヘテロ原子を含んでいても、さらに置換基を有していてもよく、また結合位置も問わない。複素環として好ましい構造のものは、5～6員環の飽和複素環、5～6員環の単環及びその2縮合環の芳香族複素環である。

## 【0049】

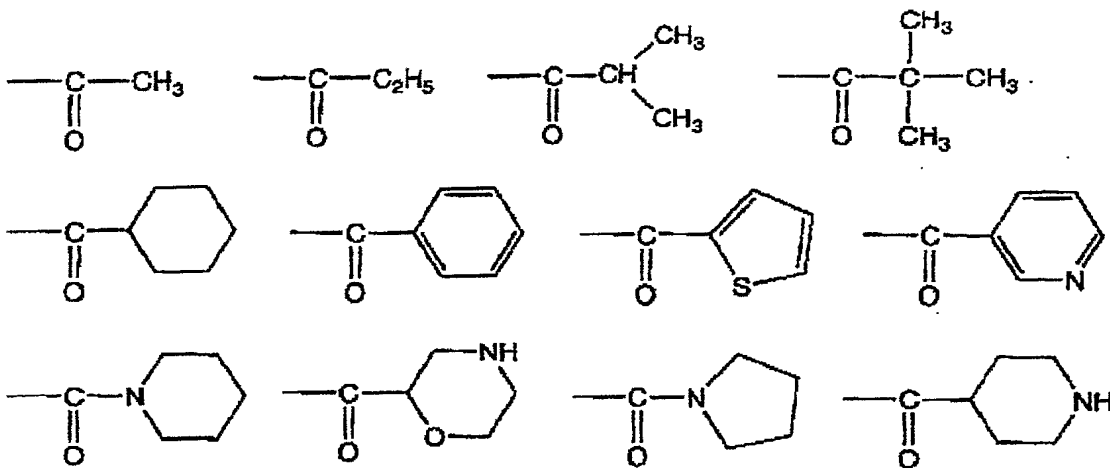
—COR<sub>34</sub> で表されるアシル基；—NR<sub>35</sub>R<sub>36</sub> で表されるアミノ基；—NHCO R<sub>37</sub> で表されるアシルアミノ基；—NHCOOR<sub>38</sub> で表されるカーバメート基；—COOR<sub>39</sub> で表されるカルボン酸エステル基；—OCOR<sub>40</sub> で表されるアシルオキシ基；—CONR<sub>41</sub>R<sub>42</sub> で表されるカルバモイル基；—SO<sub>2</sub>R<sub>43</sub> で表されるスルホニル基；—SOR<sub>44</sub> で表されるスルフィニル基；—SO<sub>2</sub>NR<sub>45</sub>R<sub>46</sub> で表されるスルファモイル基；—SO<sub>3</sub>R<sub>47</sub> で表されるスルホン酸エステル基；—NHSO<sub>2</sub>R<sub>48</sub> で表されるスルホンアミド基の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

## 【0050】

アシル基（—COR<sub>34</sub>）としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0051】

## 【化10】

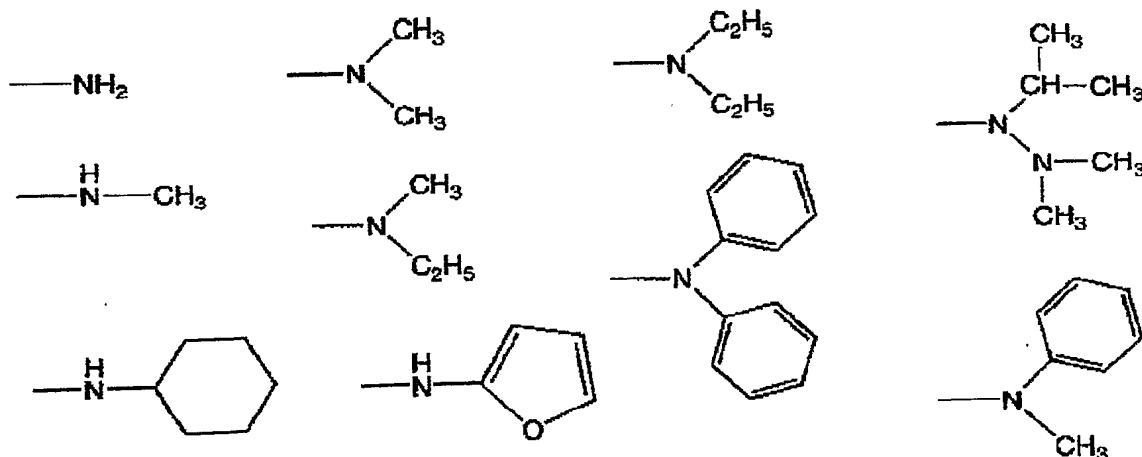


## 【0052】

アミノ基（—NR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>）としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0053】

## 【化11】

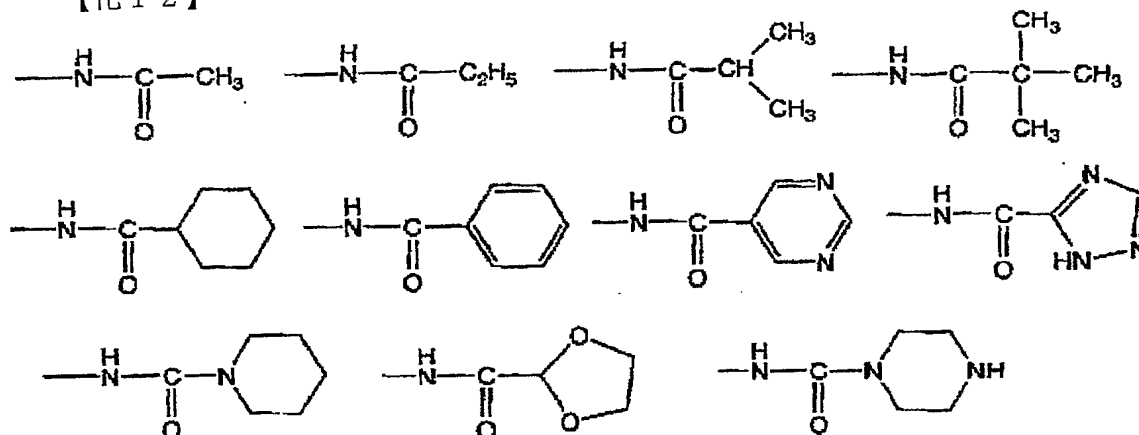


## 【0054】

アシルアミノ基 ( $-\text{NHCO}\text{R}_{37}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0055】

【化12】

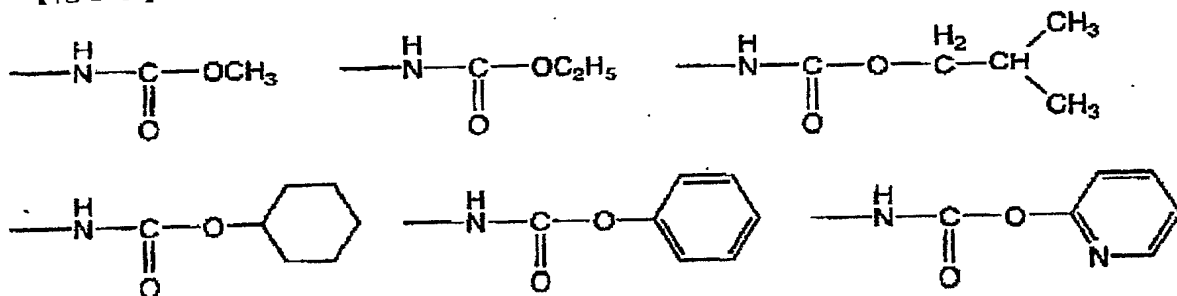


【0056】

カーバメート基 ( $-\text{NHCOOR}_{38}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0057】

【化13】

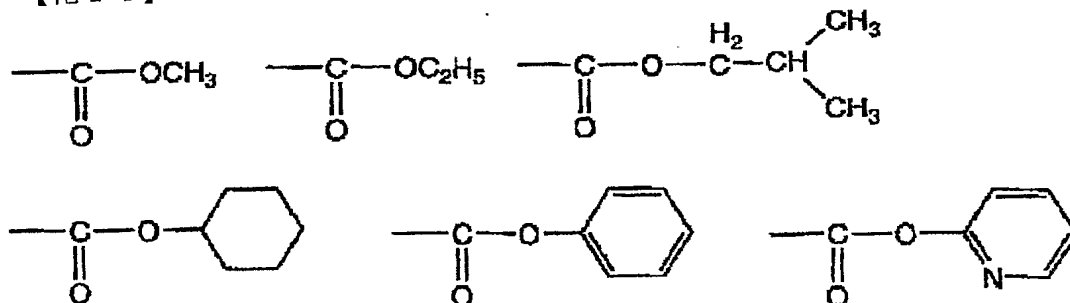


【0058】

カルボン酸エステル基 ( $-\text{COOR}_{39}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0059】

【化14】

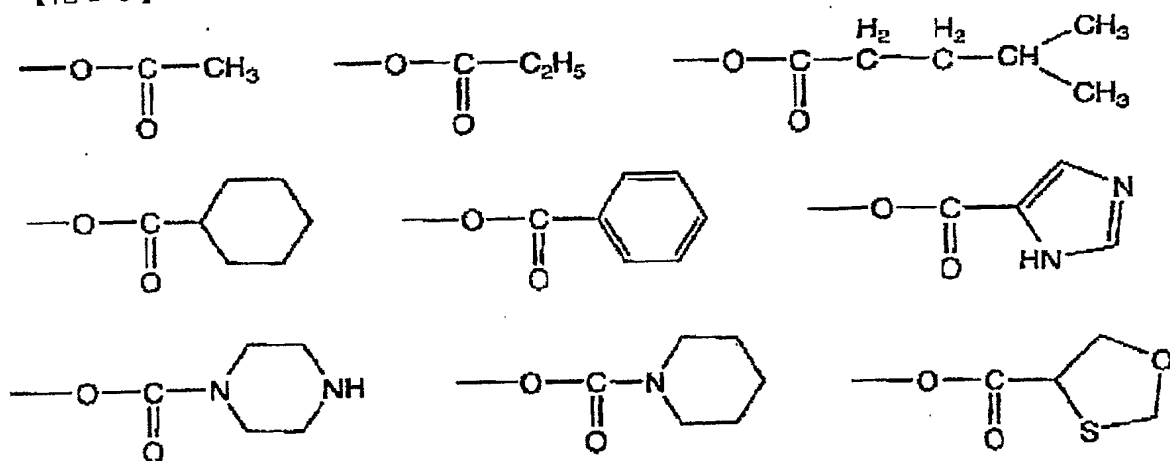


【0060】

アシルオキシ基 ( $-\text{OCOR}_{40}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0061】

【化15】

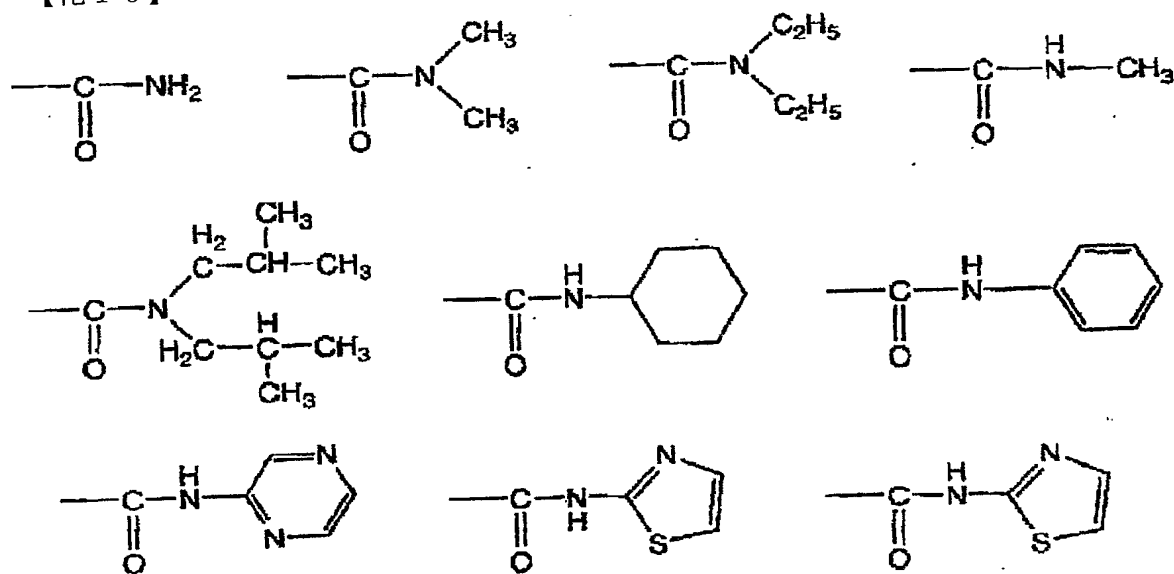


【0062】

カルバモイル基 ( $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0063】

【化16】

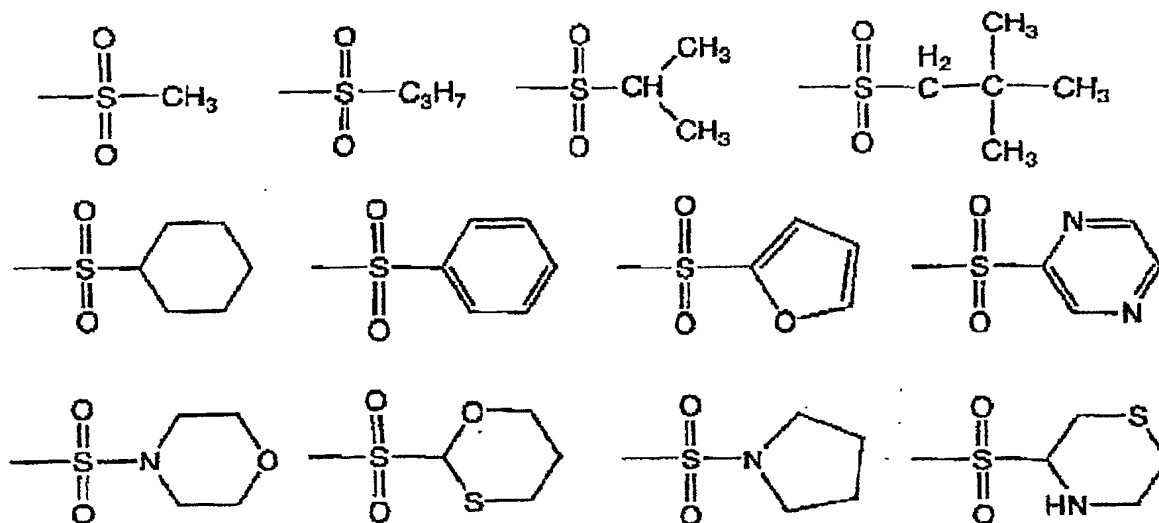


【0064】

スルホニル基 ( $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

【0065】

## 【化17】

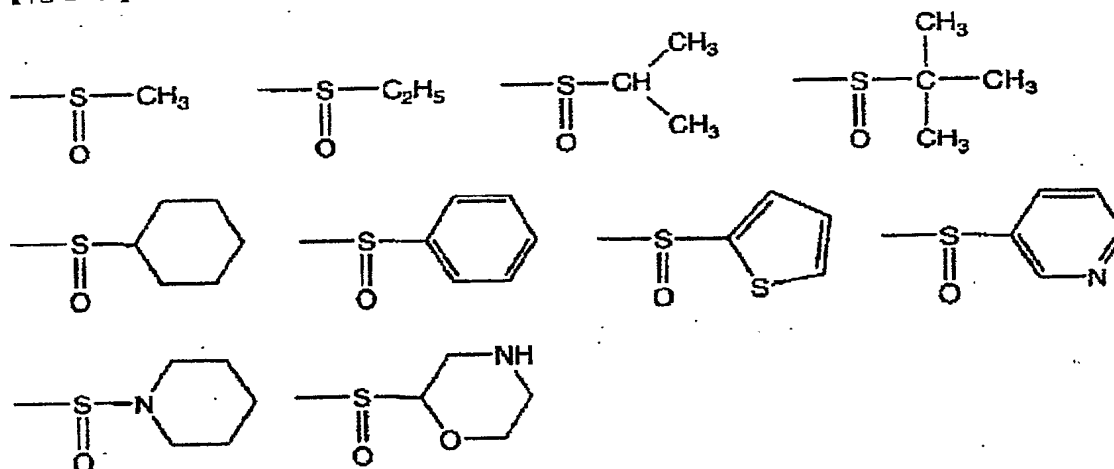


## 【0066】

スルフィニル基 ( $-\text{SOR}_{44}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0067】

## 【化18】

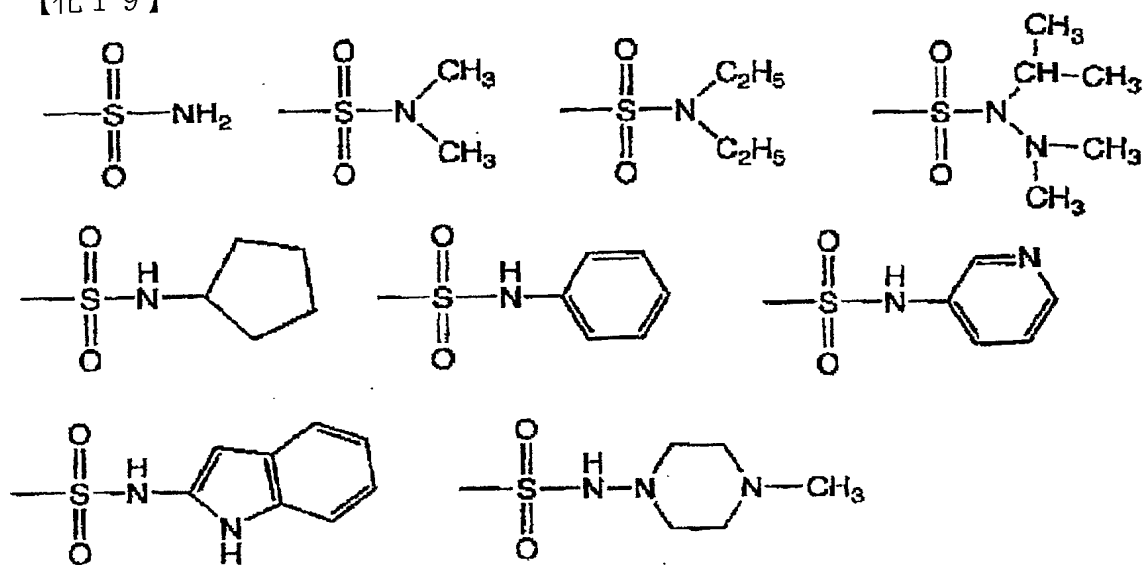


## 【0068】

スルファモイル基 ( $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0069】

## 【化19】

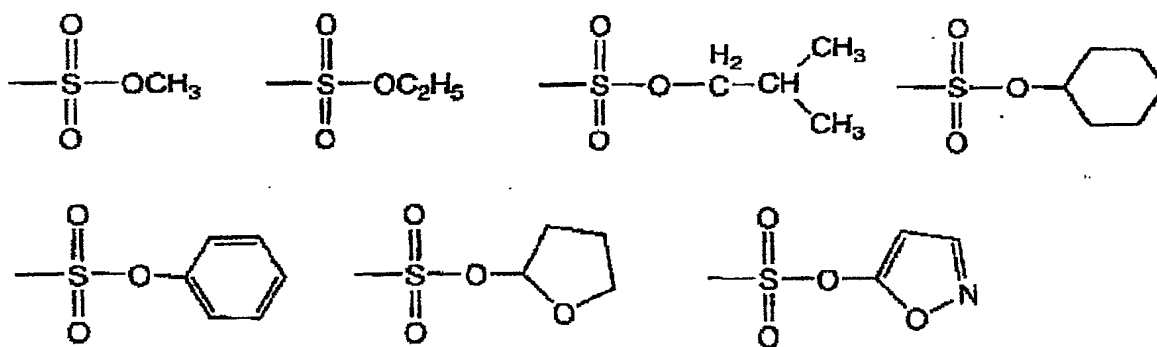


## 【0070】

スルホン酸エステル基 ( $\text{—SO}_3\text{R}_{47}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0071】

## 【化20】

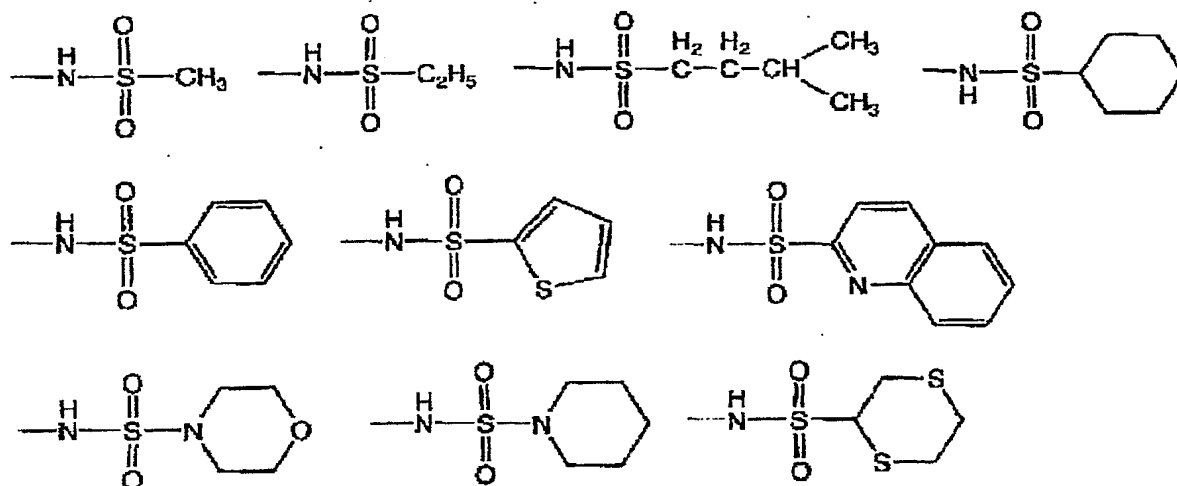


## 【0072】

スルホンアミド基 ( $\text{—NH—SO}_2\text{R}_{48}$ ) としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

## 【0073】

## 【化 21】



## 【0074】

次に、 $R_1 \sim R_{48}$  が示す直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、環状アルケニル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルコキシ基、直鎖または分岐のアルキルチオ基のアルキル鎖部分は、更に置換基を有し得るが、その置換基としては、例えば以下のものが挙げられる。メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシブトキシ基等の炭素数2～12のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等の炭素数3～15のアルコキシアルコキシアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～12のアールオキシ基；アリルオキシ基、ビニルオキシ基等の炭素数2～12のアルケニルオキシ基等が例示される。

## 【0075】

更に、他の置換基として、2-チエニル基、2-ピリジル基、4-ピペリジル基、モルホリノ基等の複素環基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；メルカプト基；メチルメルカプト基、エチルメルカプト基等のアルキルチオ基；アミノ基；*N*、*N*-ジメチルアミノ基、*N*、*N*-ジエチルアミノ基等の炭素数1～10のアルキルアミノ基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、*n*-プロピルスルホニルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基等のアルキルカルボニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

## 【0076】

一般式 (I) および (I)'、一般式 (II) および (II)' において、Lは、脱離しうる原子または基であり、Xは、Lが脱離することにより金属と配位することが可能な置換基を表す。具体的にXLで表される置換基としては、ヒドロキシル基 ( $\text{—O}^-$ ；X、 $\text{H}^+$ ；L)、スルホン酸基 ( $\text{—SO}_3\text{H}^-$ ；X、 $\text{H}^+$ ；L)、アミノ基 ( $\text{—N}^- \text{H}$ ；X、 $\text{H}^+$ ；L)等が挙げられる。

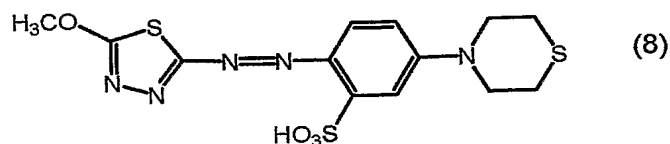
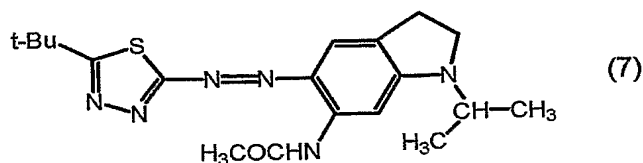
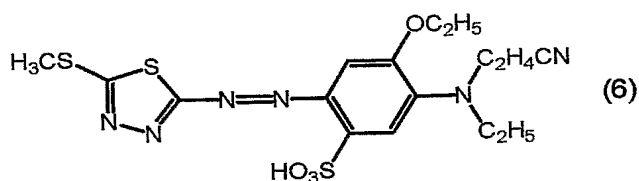
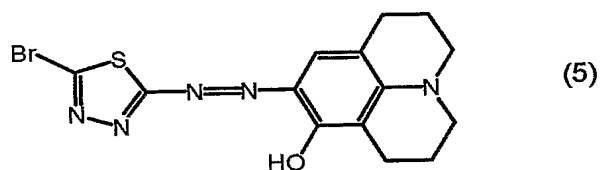
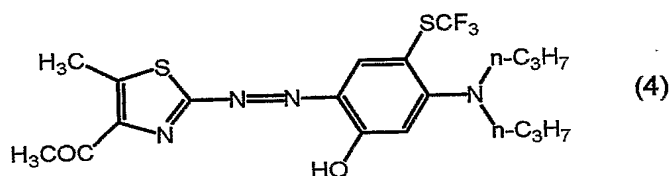
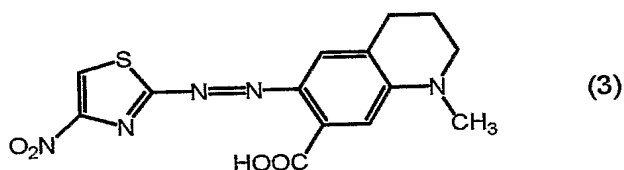
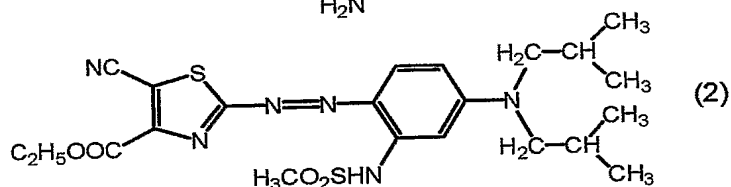
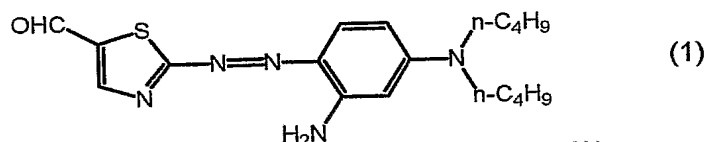
$H^+ ; L$ )、アシルアミノ基 ( $-N^-COR, H^+ ; L$ )、スルホンアミド基 ( $-N^-S O_2 R, H^+ ; L$ )、メルカプト基 ( $-S^- ; X, H^+ ; L$ )、カルボキシ基 ( $-CO O^- ; X, H^+ ; L$ ) 等が挙げられる。

【0077】

一般式 (I) で示されるアゾ化合物の好ましい構造は、以下 (1) ~ (48) に示される。

【0078】

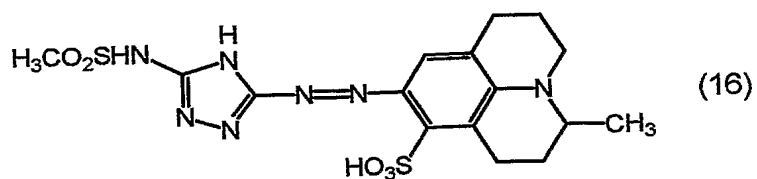
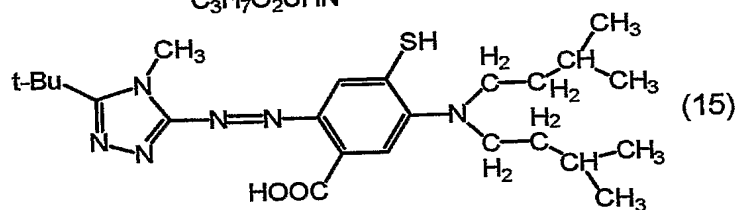
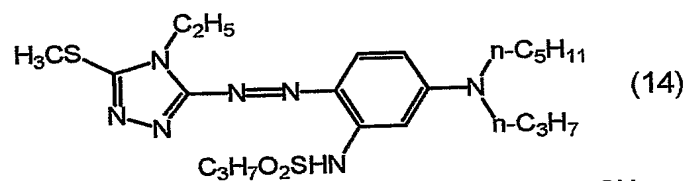
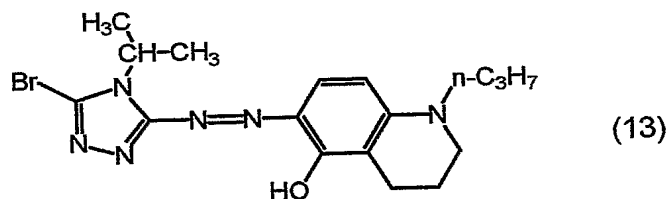
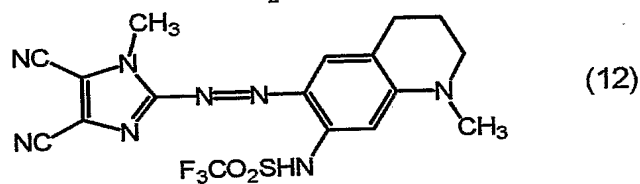
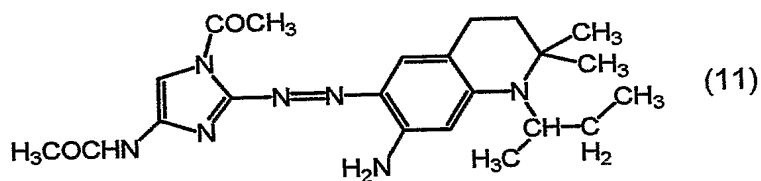
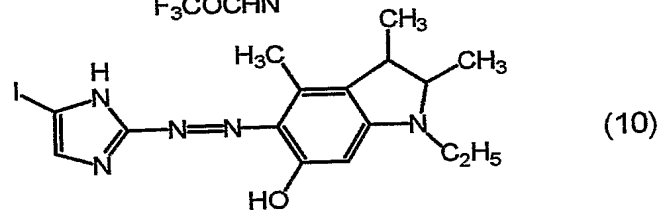
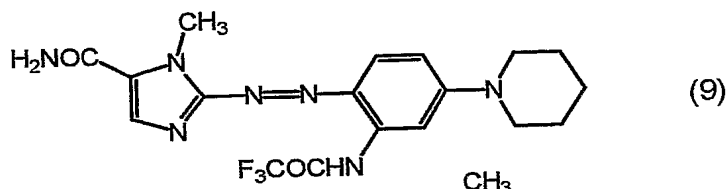
【化22】



【0079】

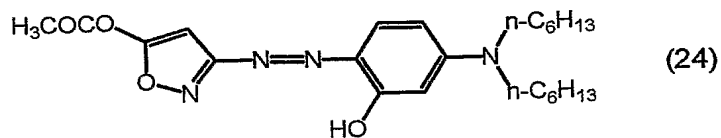
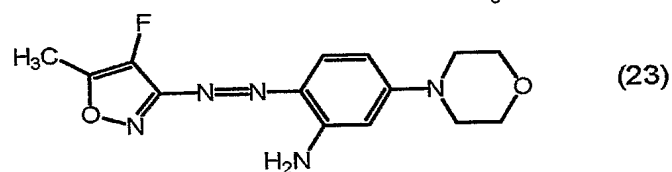
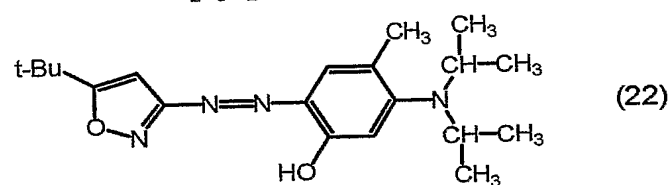
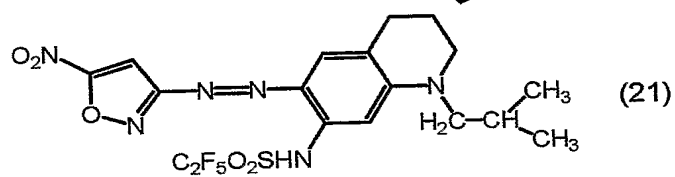
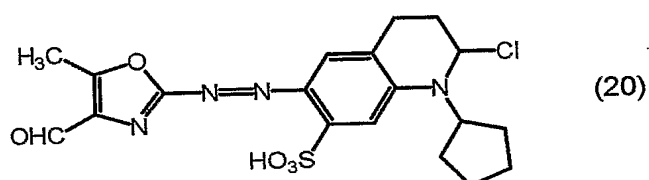
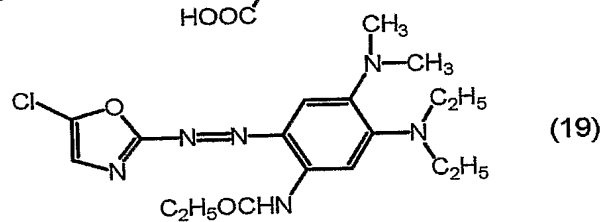
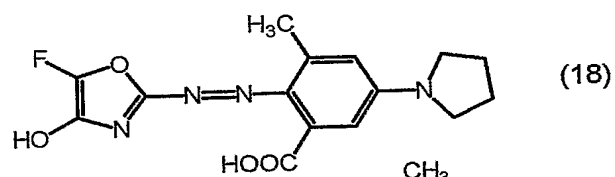
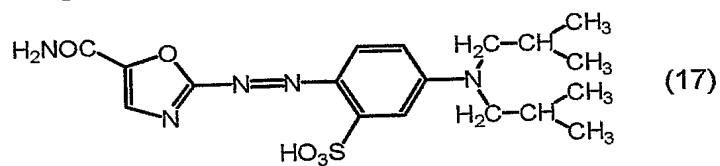


## 【化 23】



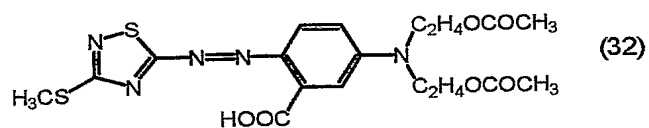
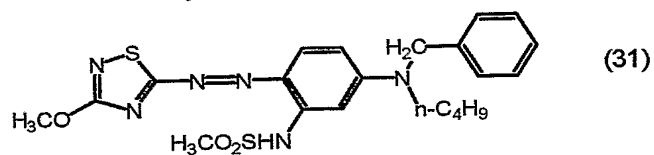
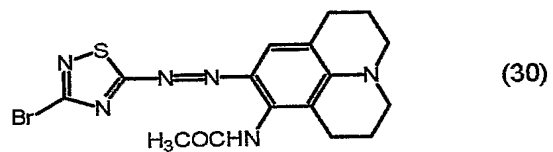
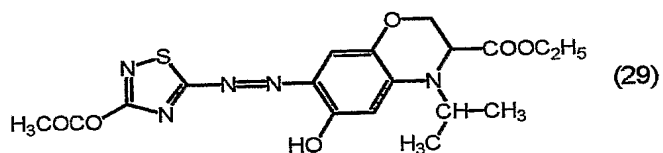
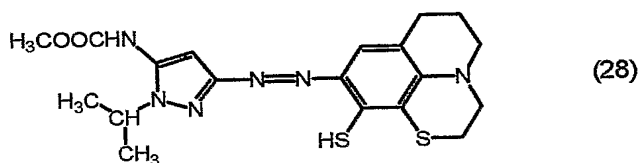
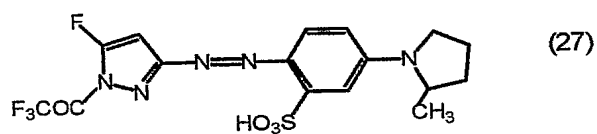
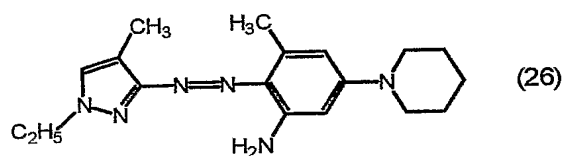
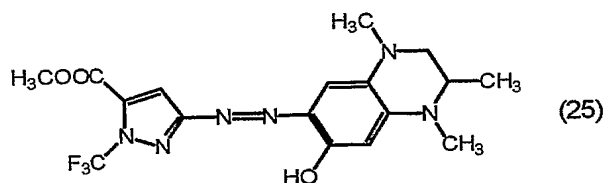
## 【0080】

## 【化 24】



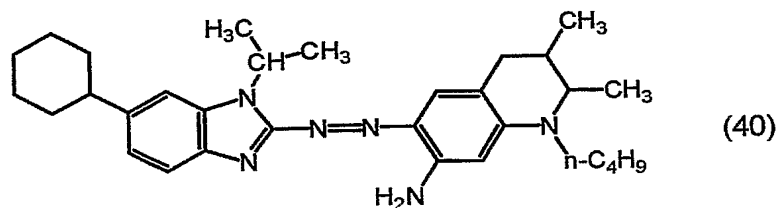
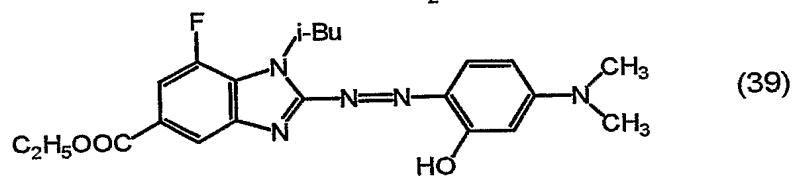
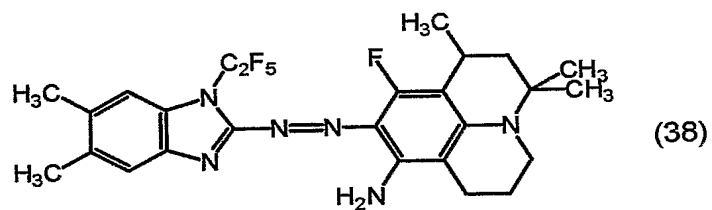
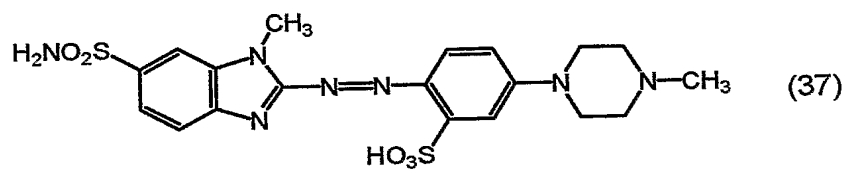
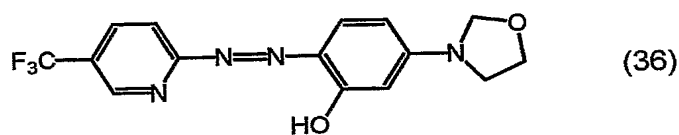
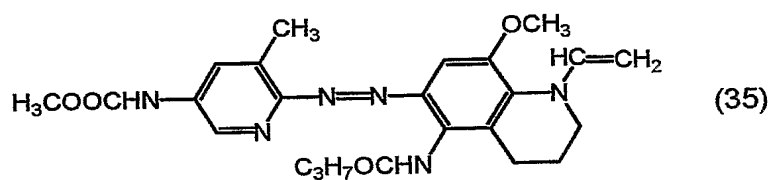
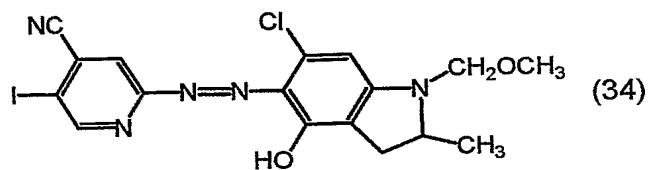
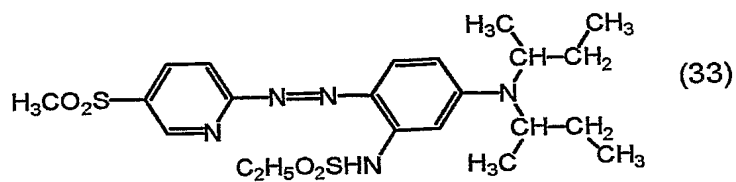
## 【0081】

【化 25】



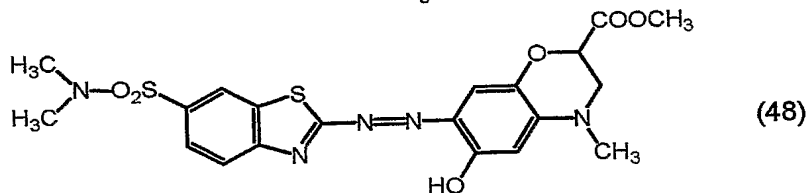
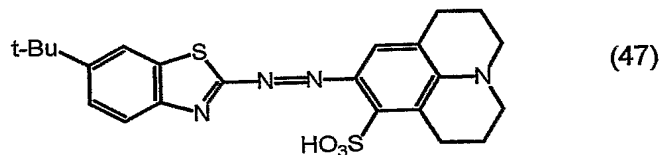
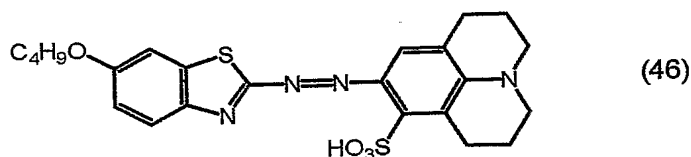
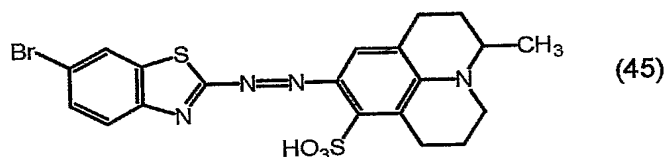
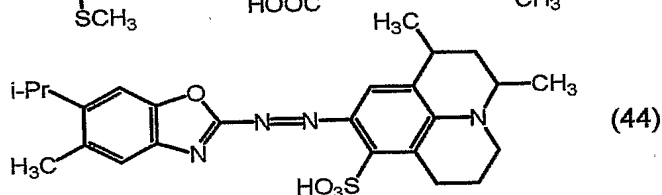
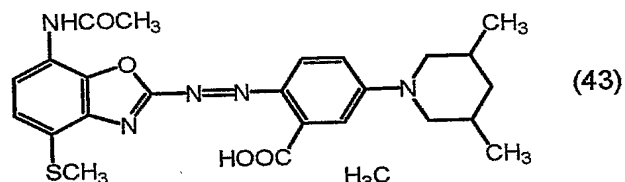
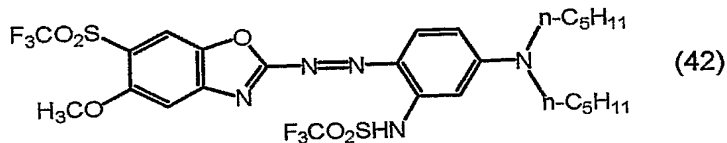
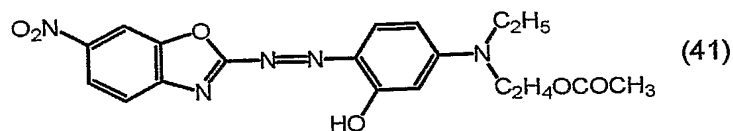
【0082】

## 【化 26】



## 【0083】

## 【化 27】



## 【0084】

本実施の形態が適用される光記録材料の(B)成分としては、一般式(III)で示される化合物と金属とアニオンとが結合することにより形成された金属錯体化合物を使用することができる。一般式(III)で表される化合物の分子量は、配位子と金属との配位構造にも左右されるが、通常、4500以下であり、好ましくは3000以下である。

前記一般式(III)で表される化合物において、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよい直鎖または分岐のアルケニル基を表す。

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>の置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基としては、炭素数1~12のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基である。ま

た、 $R_6$  と  $R_7$  とは、相互に結合して、他のヘテロ原子を 1 乃至複数個含む環を形成していてもよい。このようにして形成される環は 5 ～ 6 員環が好ましい。更に、 $R_6$  及び  $R_7$  の一方もしくは双方がベンゼン環の  $R_8$  または  $R_{10}$  と結合していてもよい環、好ましくは 5 ～ 6 員環を形成していてもよい。

#### 【0085】

また、 $R_8$ 、 $R_{10}$  がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を表し、その先で  $R_6$ 、 $R_7$  と縮合して飽和複素環を形成してもよい。その環として好ましくは 5 ～ 7 員環構造である。

更に、これらの  $R_6$  及び  $R_7$  が結合して形成される環や、 $R_6$ 、 $R_7$  がベンゼン環と結合して形成される環には、置換基が結合していてもよい。 $-NR_6$   $R_7$  が環構造の例としては、前述した一般式 (I) または (I)' で表される化合物における環 A 又は環 A' の具体例と同様なものが挙げられる。

#### 【0086】

$R_6$ 、 $R_7$  の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ～ 12 のものが好ましく、特に炭素数 3 ～ 7 のものが好ましい。

$R_6$ 、 $R_7$  の直鎖または分岐のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ～ 12 のものが好ましく、特に炭素数 2 ～ 6 のものが好ましい。

$R_6$ 、 $R_7$  のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7 ～ 20 のものが好ましく、これらの芳香族環は任意の置換基を有していてもよい。

$R_6$ 、 $R_7$  として特に好ましくは、置換されてもよい炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基、互いにまたはベンゼン環と縮合して飽和炭化水素環構造をとるものである。

#### 【0087】

一般式 (III) において、 $R_8 \sim R_{16}$  は、水素原子または任意の置換基を表す。ここで任意の置換基とは前述の  $R_3 \sim R_5$  と同様の置換基を表す。

$R_8 \sim R_{16}$  の好ましい置換基としては、置換されてもよい炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、置換されてもよい炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基、置換されてもよい炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルコキシ基、置換されてもよい炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 18 のアリール基、置換基を有していてもよい飽和または不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-COR_{49}$  で表されるアシル基、 $-NR_{50}R_{51}$  で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{52}$  で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{53}$  で表されるカーバメート基、 $-COOR_{54}$  で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCO$   $R_{55}$  で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{56}R_{57}$  で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{58}$  で表されるスルホニル基、 $-SO_2NR_{59}R_{60}$  で表されるスルファモイル基である。

#### 【0088】

一般式 (III) で表される化合物は、金属錯体化合物を形成する際に、電気的に中性の配位子であり、正電荷の金属イオンと任意のアニオンとの組み合わせの金属錯体化合物を形成する。配位する金属としては、配位形成能力があれば特に種類は問わず、遷移元素でも典型元素でもよく、またその酸化数も問わないが、配位形成能力の点から遷移金属が好ましく、特にニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、銅、白金、パラジウムを含む構造が好ましい。

色素、金属イオンとともに錯体を形成するアニオンは、トータルとして錯体全体が電荷的に中性になればよく、例えば、ハロゲン原子、硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオンのように 1 価の電荷のものでも、シュウ酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオンのように 2 価の電荷のものでも、またそれ以上の電荷をもつものでもよく、また配座数も単座配位子でも、二座配位子、三座配位子等のように複数の配位原子をもつ多座配位子でもよいが、好ましくは、アニオンが 1 価の一座配位子である。アニオンが 1 価の一座配位子である、単一成分の化合物が合成しやすいので好ましい。価数が 1 価であることにより、比較的容易に合成しやすいため好ましい。また、アニオンは配位子として金属原子に直接配位

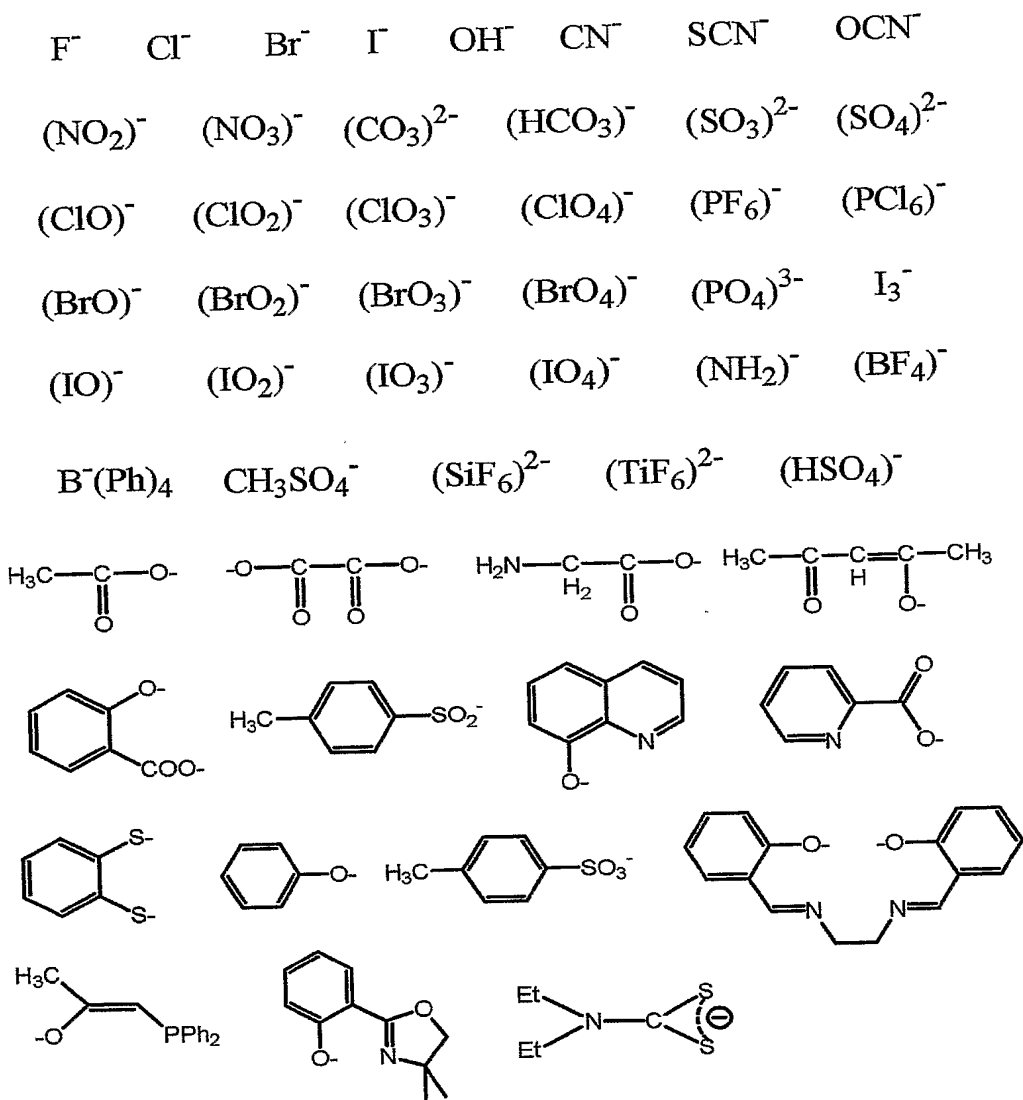
する形でも、塩のように離れて存在する形でもよい。

【0089】

これらの配位子としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0090】

【化28】



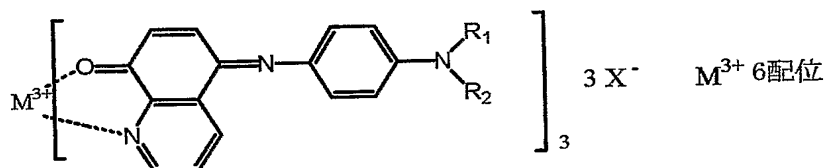
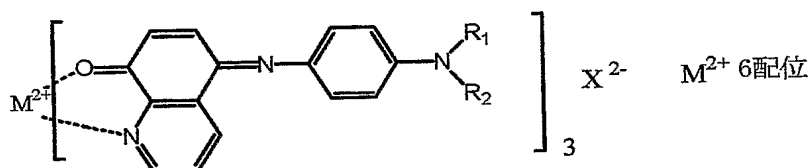
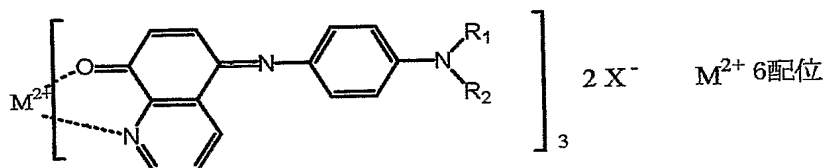
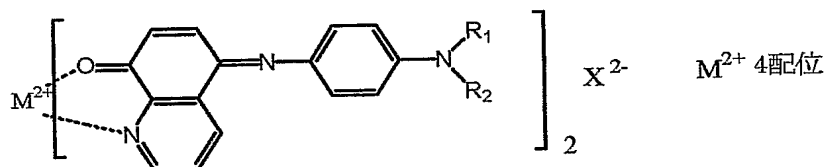
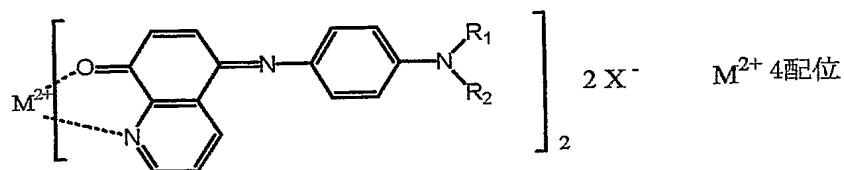
【0091】

一般式 (I I I) で示す化合物と金属イオン及びアニオンとの割合は特に特定されず、金属イオンの電荷、金属錯体化合物の配位構造により様々に変化してもよいが、好ましい構造としては、金属イオン1に対して、一般式 (I I I) で示す化合物が2個または3個が配位した構造である。このような構造の化合物は、以下の示される錯体を形成しやすい。

。

【0092】

## 【化 29】



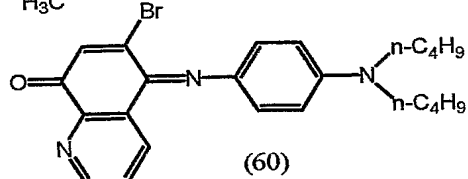
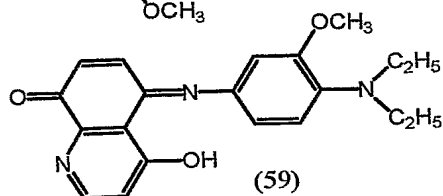
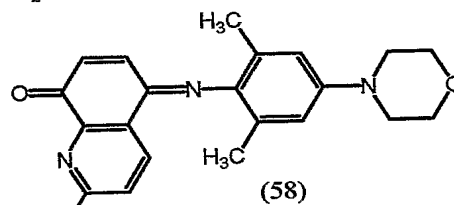
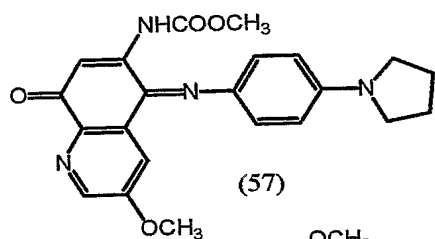
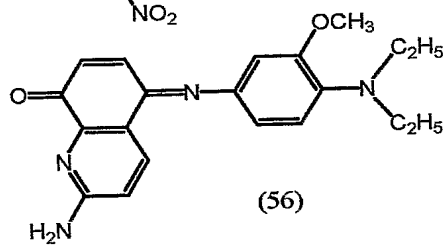
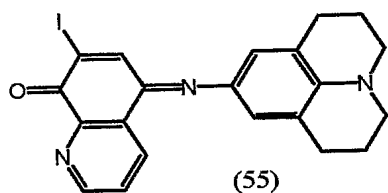
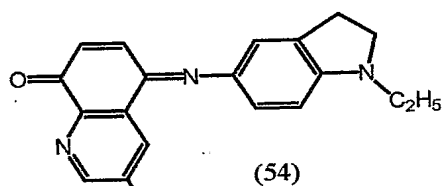
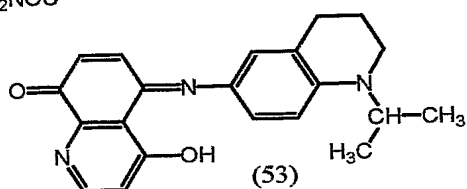
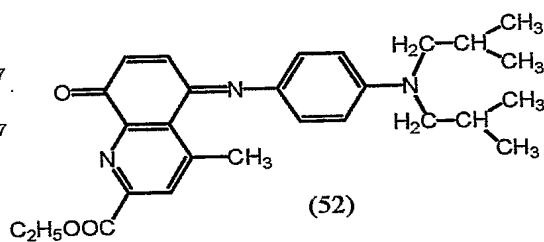
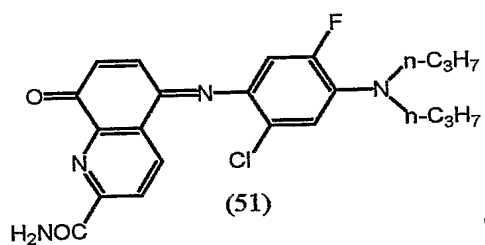
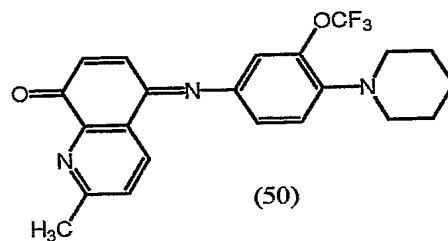
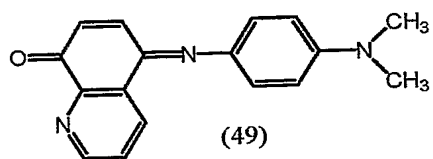
## 【0093】

これらが配位する際に、同種の一般式 (I I I) で示される化合物と金属及びアニオンとからなる金属錯体化合物のほか、複数種の一般式 (I I I) で示される化合物またはアニオンが配位した形でもよい。以下に、一般式 (I I I) で示される化合物の好ましい構造を示す。

## 【0094】

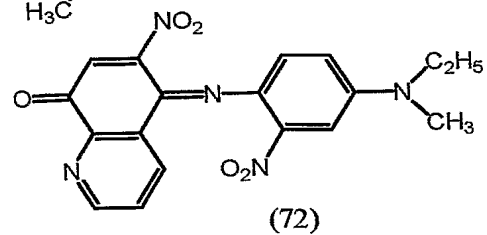
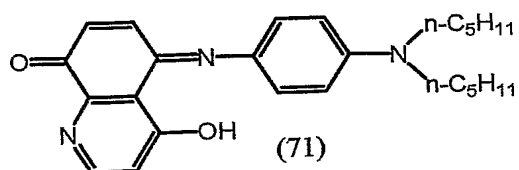
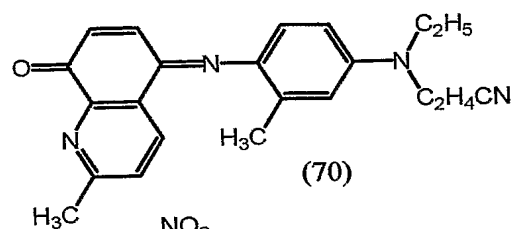
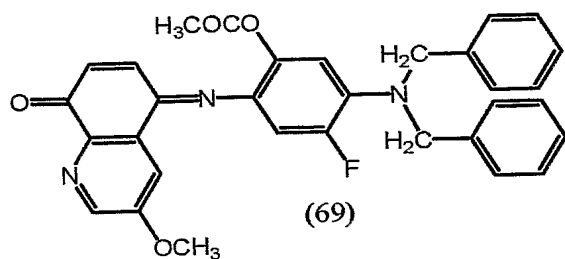
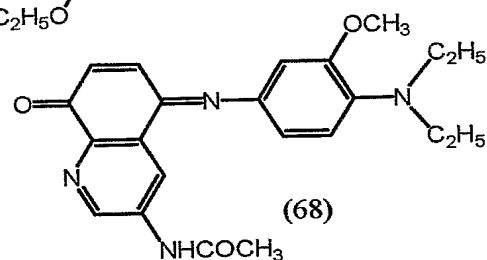
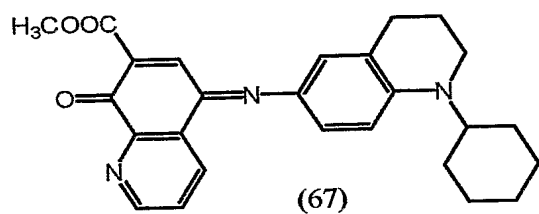
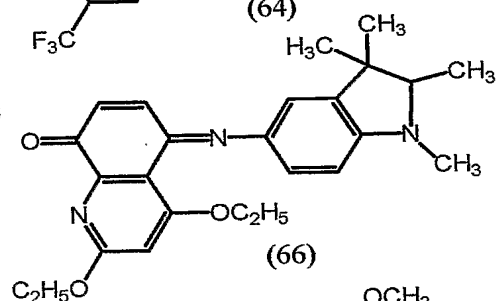
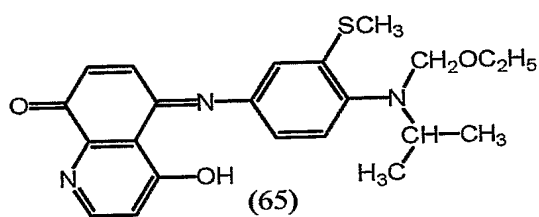
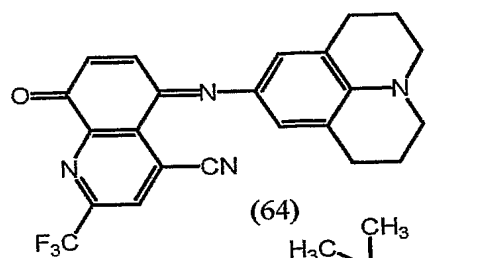
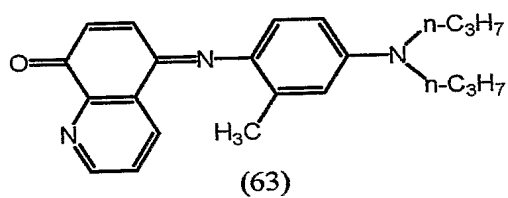
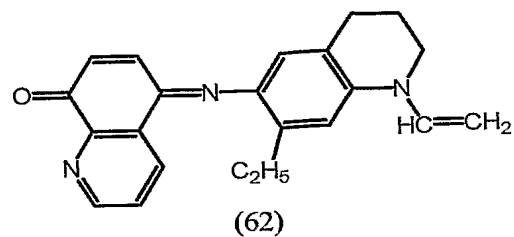
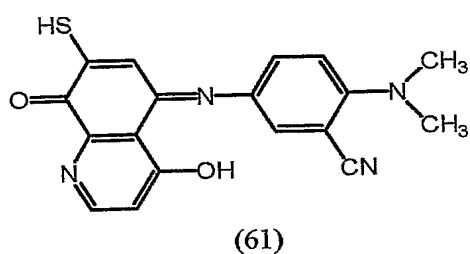


## 【化 30】



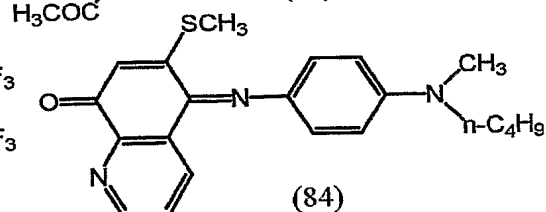
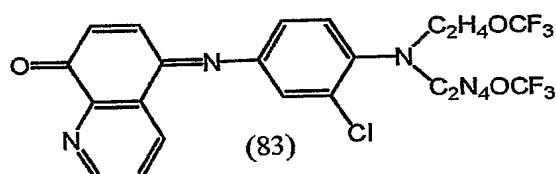
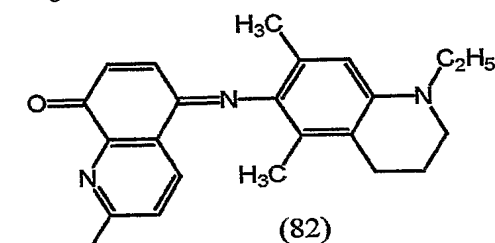
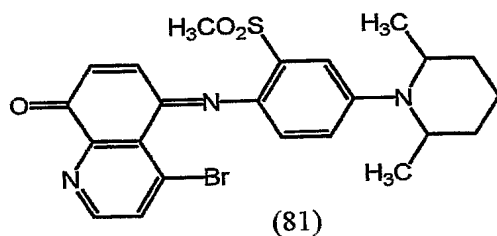
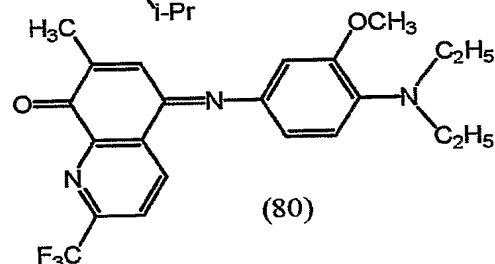
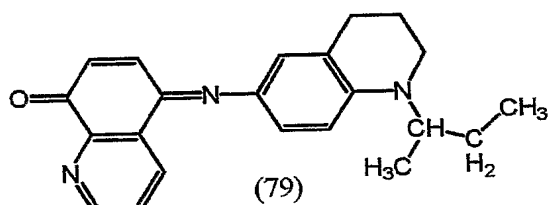
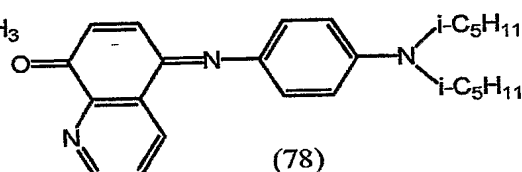
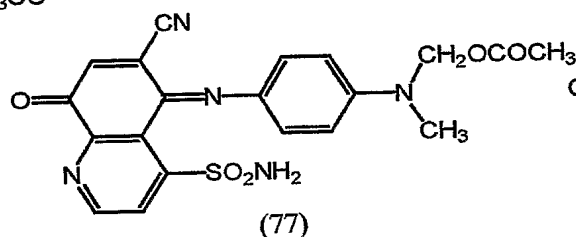
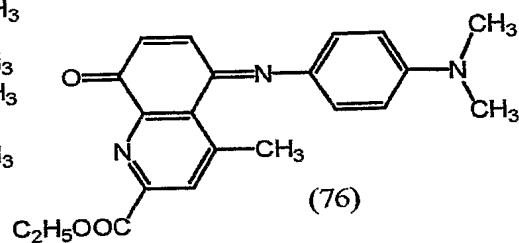
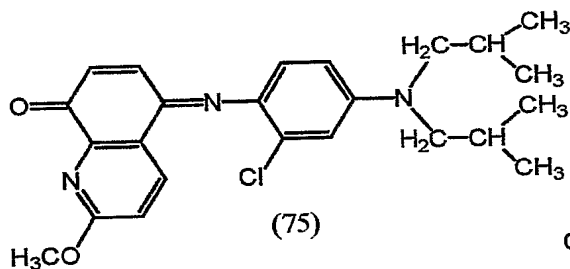
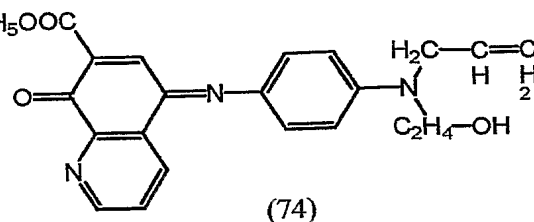
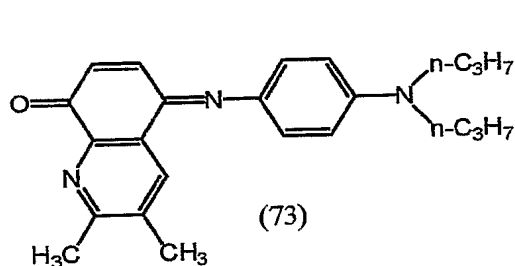
## 【0095】

## 【化 31】



## 【0096】

【化3 2】



【 0 0 9 7 】

【0097】  
次に、本実施の形態が適用される光記録材料における（A）成分について説明する。本実施の形態が適用される光記録材料で使用する（A）成分の化合物としては、吸収極大が340 nmから450 nmの範囲にある、いわゆる青色レーザーで記録可能なものであれば、公知の任意のものを用いることができ、特に限定されないが、なかでも、前述した一般式（I V）及び一般式（V）に示す化合物から選ばれるものを使用することが好ましい。具体的には、ピロン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素が挙げられる。

## 【0098】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) 中、 $R_{17} \sim R_{20}$  及び  $R_{17}' \sim R_{20}'$  は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基である。但し、 $R_{17}$  と  $R_{18}$ 、 $R_{19}$  と  $R_{20}$ 、 $R_{17}'$  と  $R_{18}'$ 、 $R_{19}'$  と  $R_{20}'$  は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。当該炭化水素環及び当該複素環は、置換基を有していてもよい。 $X_1$  は、電子吸引性基であり、 $X_2$  は、水素原子または  $-Q-Y$  ( $Q$  は、直接結合、炭素数 1 または 2 のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 $Y$  は、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、 $Y$  以外に任意の置換基を有していてもよい。) である。環  $C$  は、 $C=O$  と共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。 $Z$  及び  $Z'$  は、それぞれ  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{21}-$  ( $R_{21}$  は、水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-NR_{22}R_{23}$  で表されるアミノ基 ( $R_{22}$ 、 $R_{23}$  は、各々独立に、水素原子、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基、若しくは  $-COR_{24}$  ( $R_{24}$  は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である))、または  $-COR_{25}$  ( $R_{25}$  は、置換されてもよい炭化水素基または置換されてもよい複素環基である) である)。

## 【0099】

ピロン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素の分子量は特に限定されないが、通常、ピロン系有機色素の場合、分子量 900 以下、好ましくは 600 以下である。クマリン系有機色素又はカルボスチリル系有機色素の場合、通常、分子量 700 以下、好ましくは 500 以下である。分子量が過度に大きいと、特に吸収に寄与しない部分で OD 値が低下するため記録に必要な吸収を確保できなくなるので好ましくない。

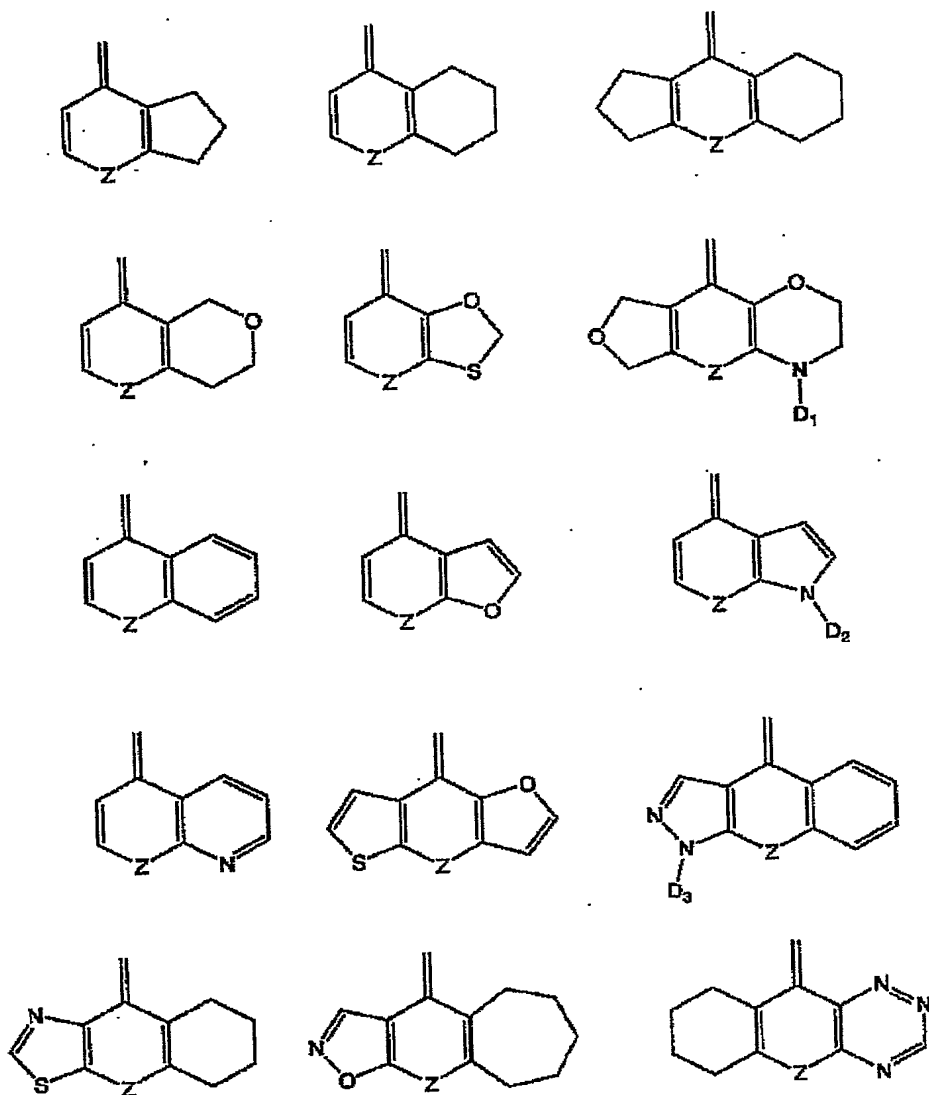
## 【0100】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) 中、 $R_{17} \sim R_{20}$  及び  $R_{17}' \sim R_{20}'$  の任意の置換基としては、前述した (B) 成分の一般式 (II) 又は一般式 (II)' における  $R_3 \sim R_5$  及び  $R_3' \sim R_5'$  の任意の置換基として例示したものと同様なものが挙げられる。

$R_{17}$  と  $R_{18}$ 、 $R_{19}$  と  $R_{20}$ 、 $R_{17}'$  と  $R_{18}'$ 、 $R_{19}'$  と  $R_{20}'$  が、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成する場合の好ましいものとしては、以下の縮合環構造が挙げられる。

## 【0101】

## 【化33】



## 【0102】

(上記縮合環構造において、 $D_1 \sim D_3$  は任意の置換基を表す。) またこれらの縮合環は前述したような置換または未置換のアルキル基で置換されていてもよい。このアルキル基が有し得る置換基としては、例えば、前述した $R_{17} \sim R_{20}$ のアルキル鎖部分が有し得る置換基と同種のものが挙げられる。

## 【0103】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) において、 $X_1$  及び Y の電子吸引性基としては、一般にハメット則においてシグマ定数  $\sigma$  ( $\sigma_m$  及び  $\sigma_p$ 、特に  $\sigma_p$ ) が正の値を持つものが挙げられる。これらの例としては、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ホルミル基、アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン置換アルキル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基等が挙げられる。アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン置換アルキル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基については、前述と同様なものが挙げられる。

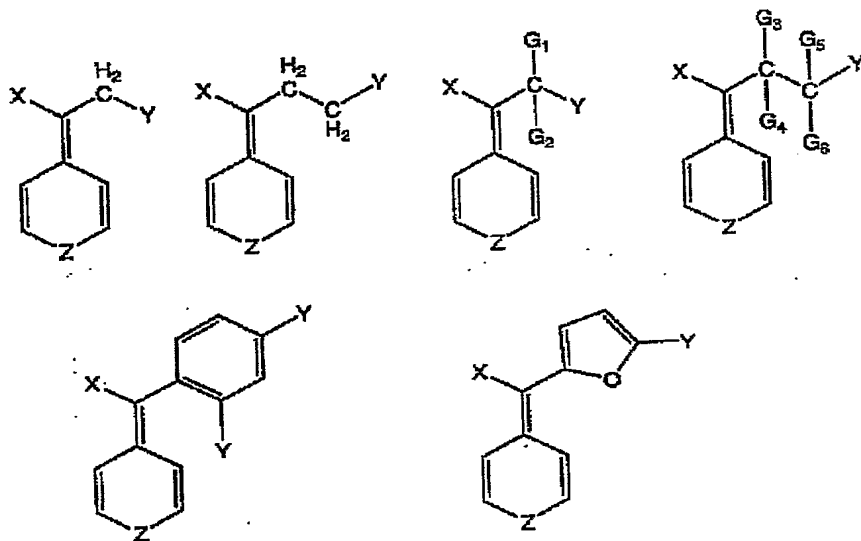
## 【0104】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) において、Q の連結基は、炭素数 1 ~ 2

のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、アルキレン基の場合、炭素原子は水素原子以外に前述のアルキル鎖が有し得る置換基を有していても、そこから分岐したアルキル鎖を有していてもよい。Qが6員環のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す場合、電子吸引性基Yが結合部に対してオルト位かパラ位にあることが好ましく、5員環のヘテロアリーレン基である場合は、結合部と電子吸引性基が、2位と4位にあることが好ましい。またこれら連結基に結合するYは複数個でもよい。またYが結合している以外の箇所に置換基を有していてもよい。これらの連結基と電子吸引性基の好ましい結合を下記に例示する。

【0105】

【化34】



【0106】

(上記の例示中、G<sub>1</sub> ~ G<sub>6</sub> は任意の置換基または置換されてもよいアルキル鎖を表し、X、Yは電子吸引性基を示す。)

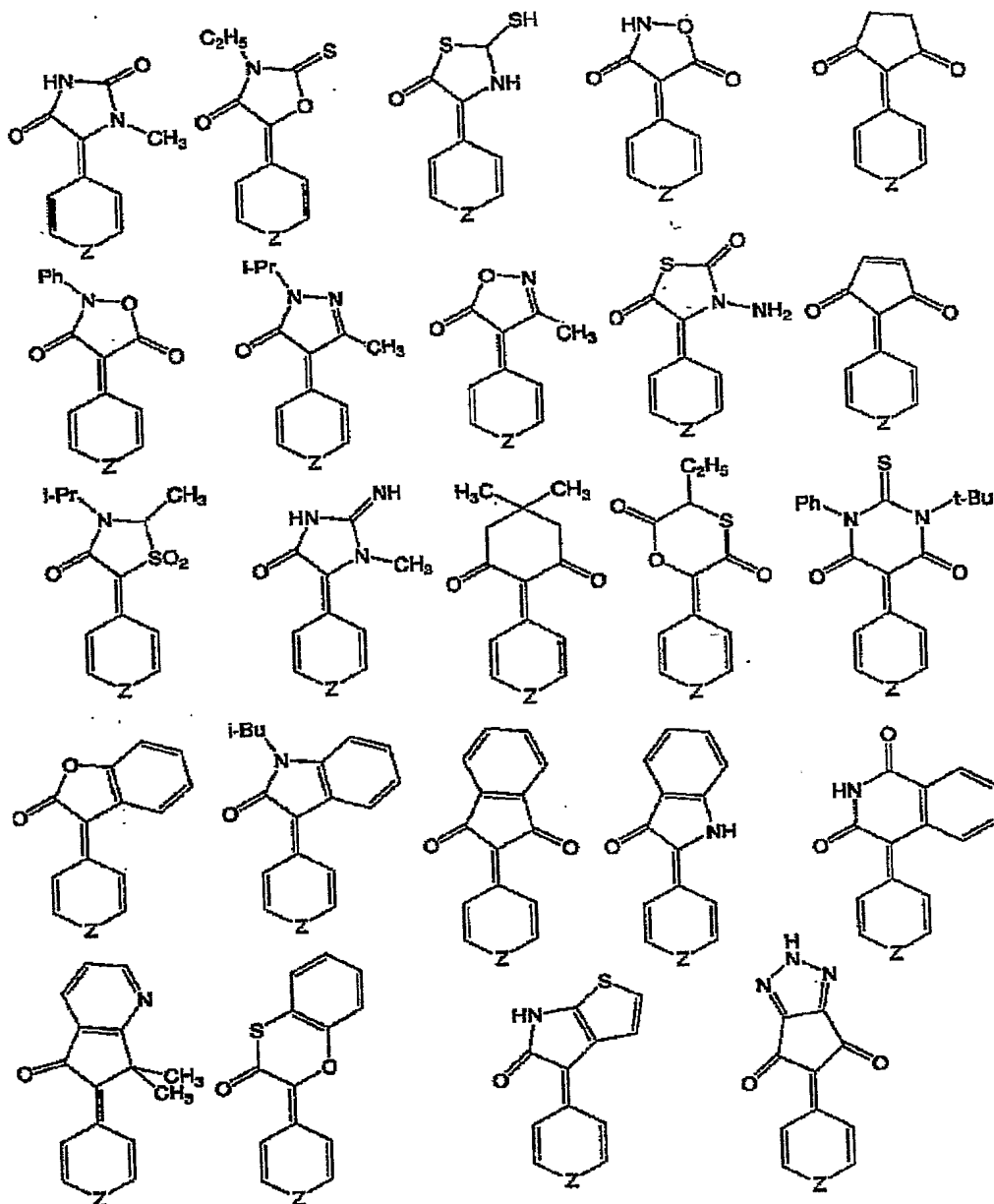
【0107】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) において、環Cは、>C=Oと共に炭素環式ケトン構造または複素環式ケトン構造を表す。炭素環式ケトン、複素環式ケトンとは、不飽和または芳香環系の環内の-CH<sub>2</sub>-や=CH-が、>C=Oに置き換わったものである。また点線で示した環Aの環構造部にも、複数の>C=O、>C=Sや>C=NH等を有していてもよい。環Aが形成する炭素環式ケトン構造や複素環式ケトン構造は、飽和でも不飽和でもよく、環の員数も特に問わない。また複素環においてはヘテロ原子の数も特に問わない。また環内の炭化水素基部や環を構成する-NH-の水素原子は、任意の置換基（特にアルキル基やアリール基が好ましい）で置換されていてもよい。

これらの炭素環式ケトン構造や複素環式ケトン構造は、環の一部に更なる環が縮合して、縮合環構造を形成してもよい。環式ケトン構造に縮合する環構造は、炭化水素環、複素環を問わないが、好ましくは、ベンゼン環または5~6員環の複素芳香環である。以下に、環式ケトンが示す構造を例示する。

【0108】

【化 3 5】



【 0 1 0 9 】

【0109】  
環Cが形成する炭素環式ケトン構造と複素環式ケトン構造の好ましい例としては、5～6員環の飽和炭化水素環、5～6員環の飽和または不飽和の複素環のものである。

【0 1 1 0】

【0110】  
(A) 成分の一般式 (I V) 又は一般式 (V) において、Z の  $-NR_{21}$  の置換されてもよい炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘプチル基等の炭素数 1~18 の直鎖または分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数 3~18 の環状アルキル基、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2~18 の直鎖または分岐のアルケニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数 3~18 の環状アルケニル基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7~20 のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数 6~18 アリール基を表す。これらの基のアルキル鎖部分及びアリール基部分は前述した  $R_1 \sim R_4$  のアルキル鎖部分が有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

**【 0 1 1 1 】**

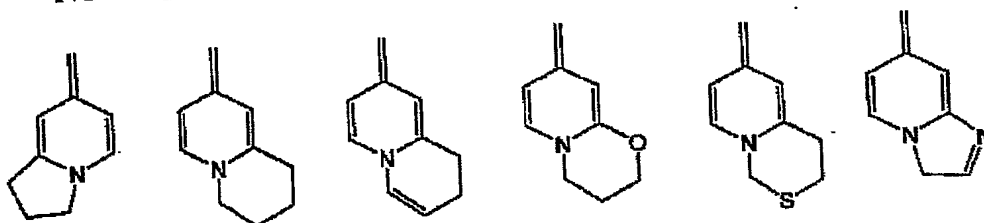
$R_{21}$  で表される置換されてもよい複素環基としては、4-ピペリジル基、モルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペラジル基等の飽和複素環でも、2-フリル基、2-ピリジ基、2-チアゾリル基、2-キノリル基等の芳香族複素環でもよい。これらは複数のヘテロ原子を含んでいても、さらに置換基を有していてもよく、また結合位置も問わない。複素環として好ましい構造のものは、5～6員環の飽和複素環、5～6員環の単環及びその2縮合環の芳香族複素環である。これらの基は前述した  $R_{17} \sim R_{20}$  のアルキル鎖部分が有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

## 【0112】

$R_{21}$  が置換されてもよい炭化水素基としてアルキル鎖を有する場合、 $R_{18}$  または  $R_{20}$ 、 $R_{18}'$  または  $R_{20}'$  と結合して、飽和または不飽和の炭化水素環や、飽和または不飽和の複素環構造を形成してもよい。環状構造の員数は特に制限されないが、炭化水素環、複素環共に好ましいのは5～6員環である。これらの好ましい縮合環構造を下記に示す。

## 【0113】

## 【化36】



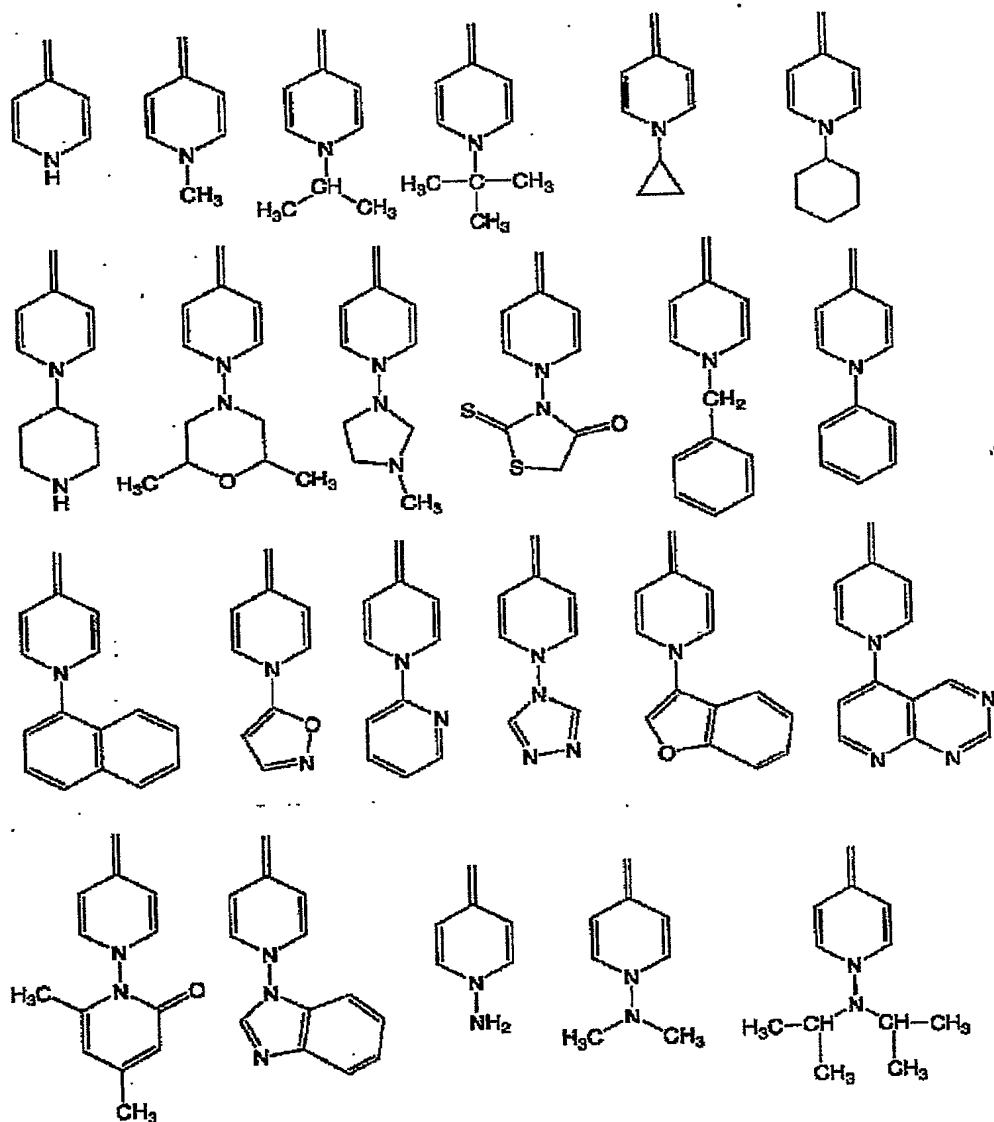
## 【0114】

— $NR_{22}R_{23}$  の  $R_{22}$ 、 $R_{23}$  は、 $R_{21}$  として例示した炭化水素基および複素環基と同様の基が挙げられる。— $COR_{24}$  の  $R_{24}$  は、 $R_{21}$  と同様の置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基と同様な基が挙げられる。— $COR_{25}$  の  $R_{25}$  は、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基のいずれかを表し、 $R_{24}$  と同様に、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基と同様な基が挙げられる。以下に、好ましい— $NR_{21}$ —の例を挙げる。

## 【0115】

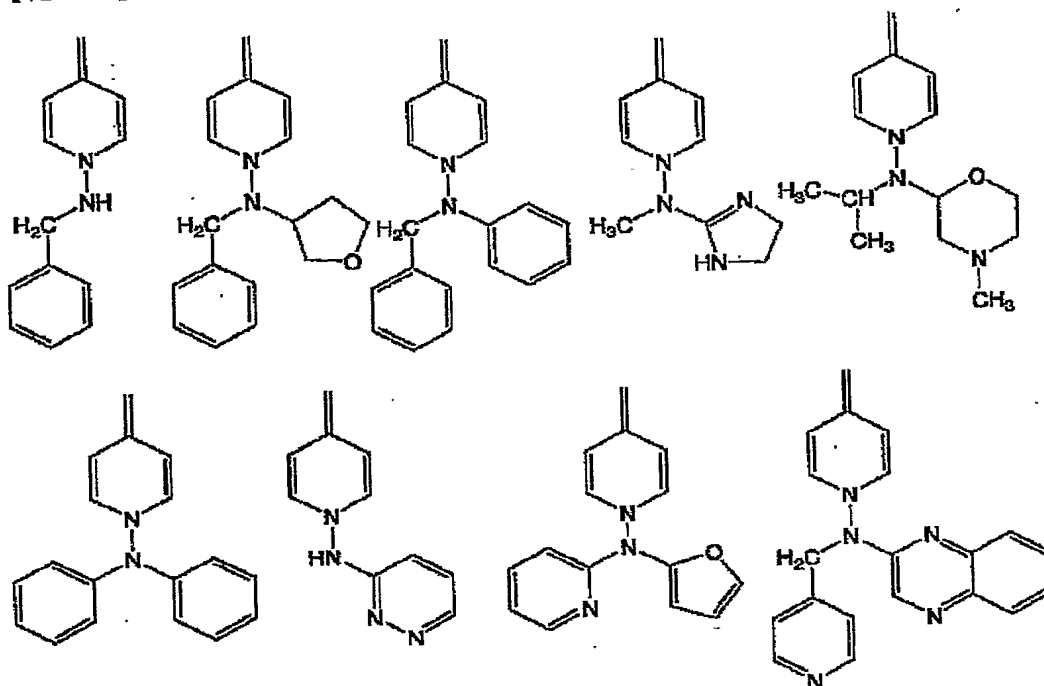


【化 37】



【0116】

## 【化 38】

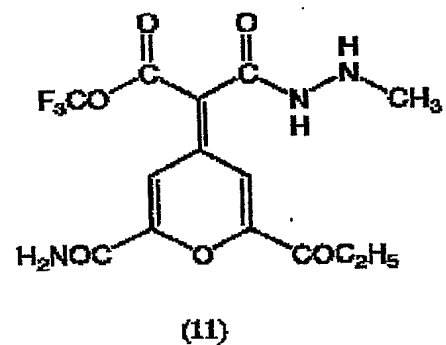
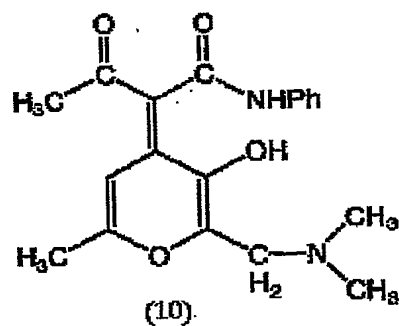
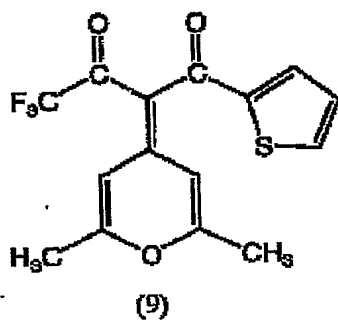
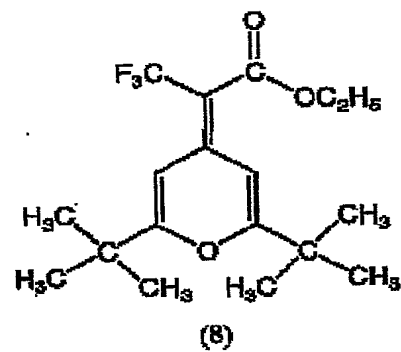
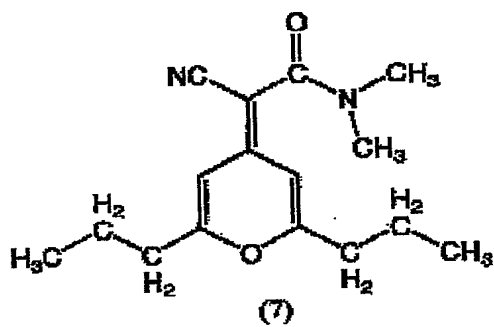
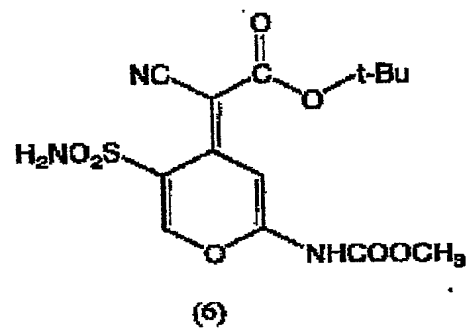
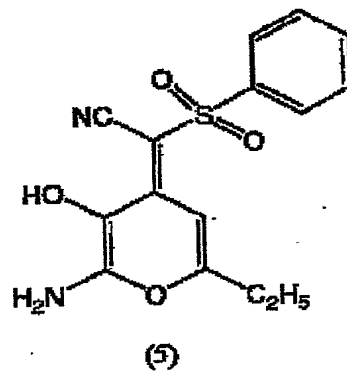
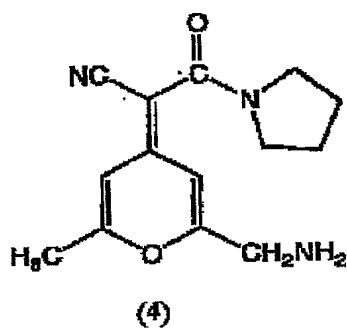
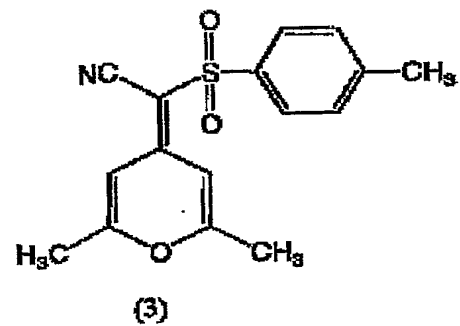
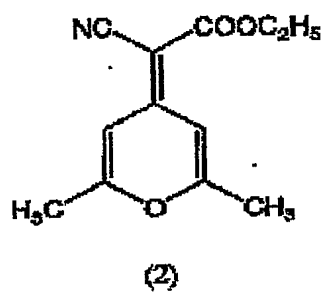
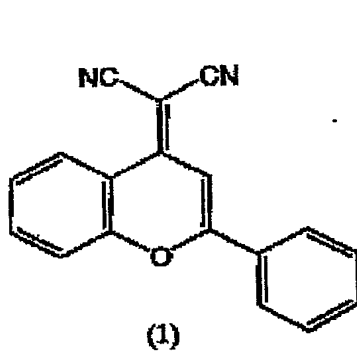


## 【0117】

(A) 成分の一般式 (IV) 又は一般式 (V) で表される化合物の好ましい例として下記のもの ((1) ~ (103)) が挙げられる。なお、Et はエチル基を、Bu はブチル基を、Ph はフェニル基を表す。

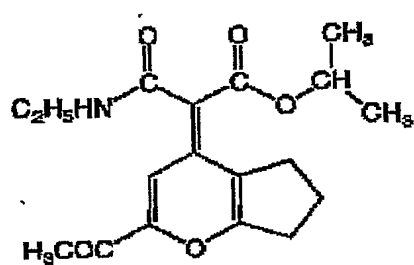
## 【0118】

【化 39】

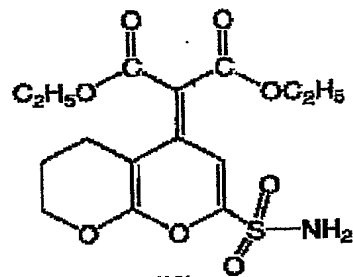


【0119】

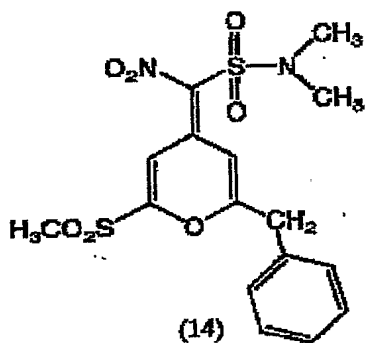
【化 40】



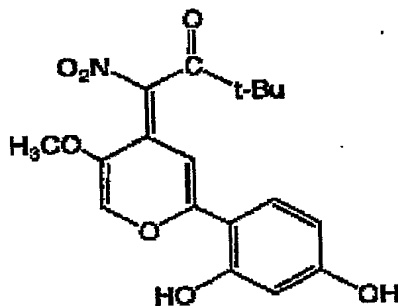
(12)



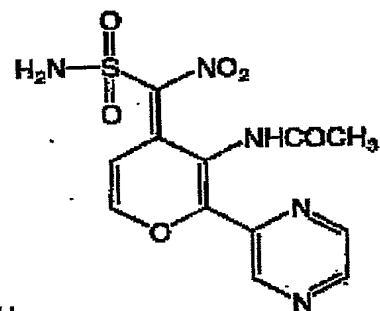
(13)



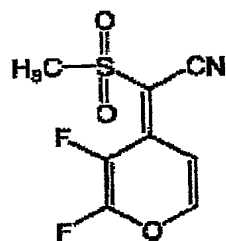
(14)



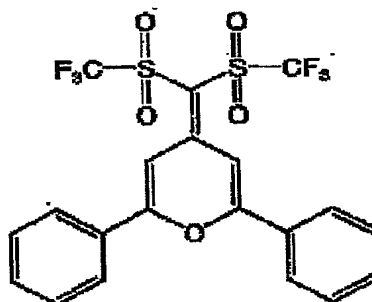
(15)



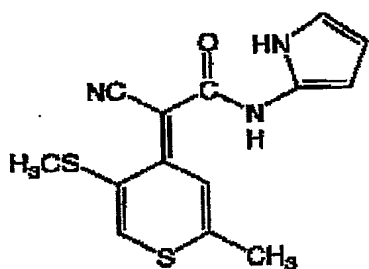
(16)



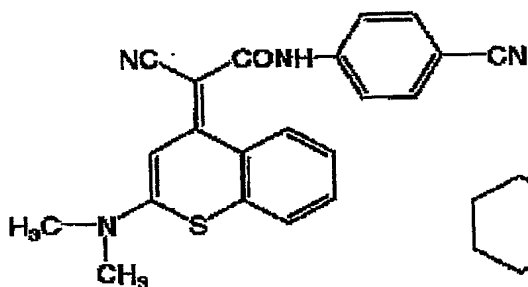
(17)



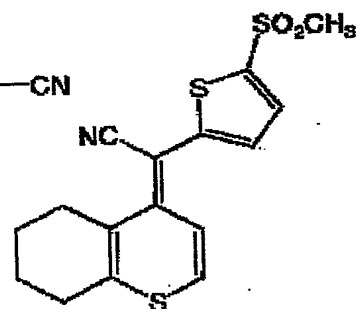
(18)



(19)



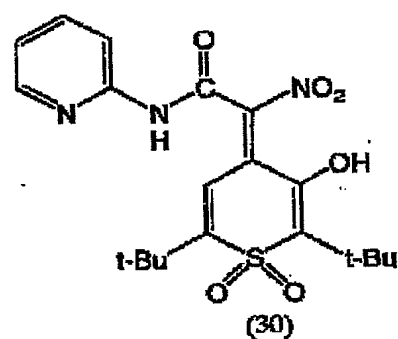
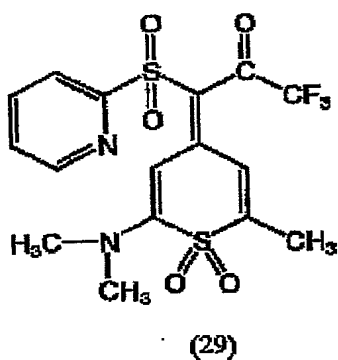
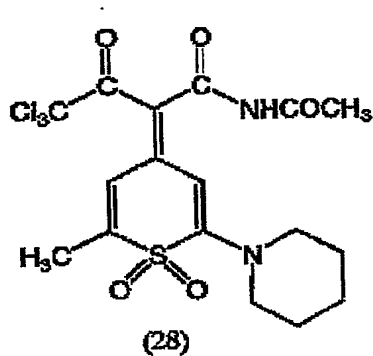
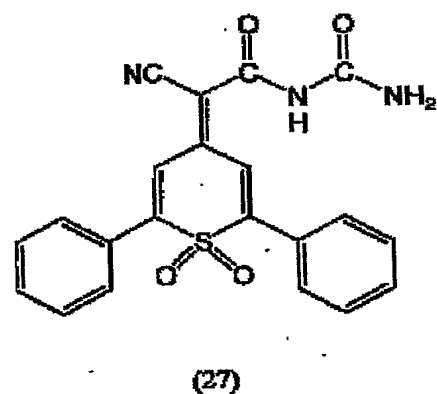
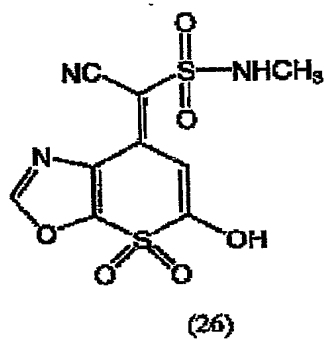
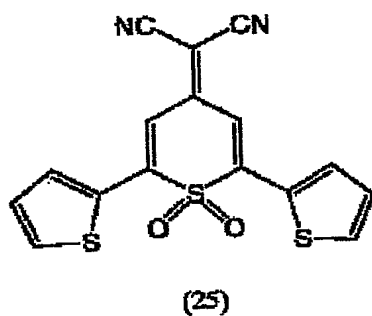
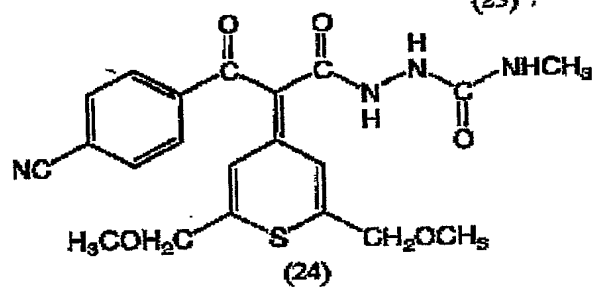
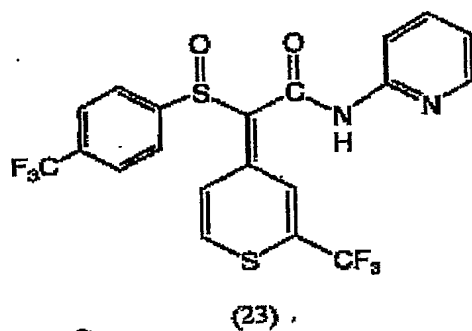
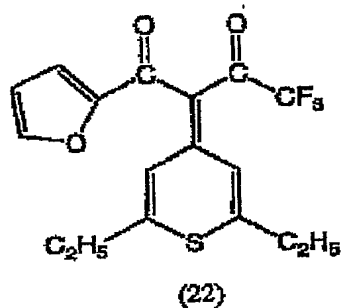
(20)



(21)

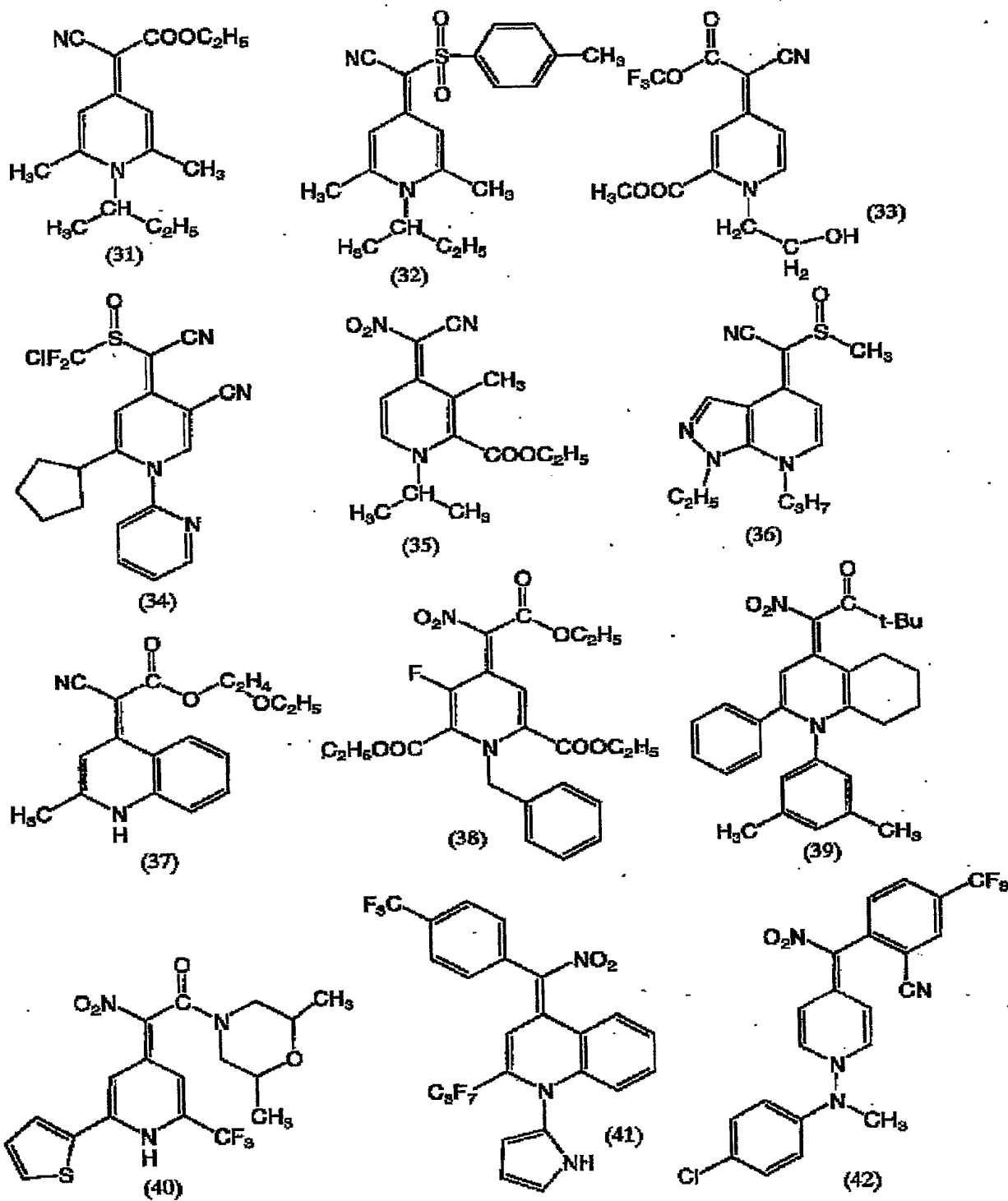
【0120】

【化 4 1】



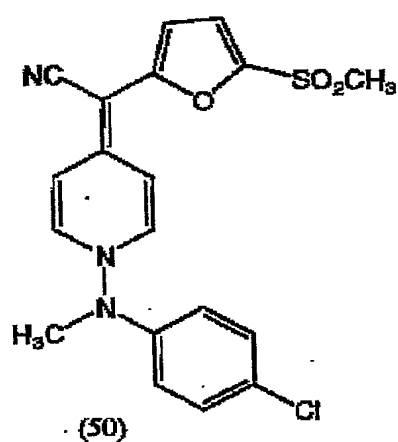
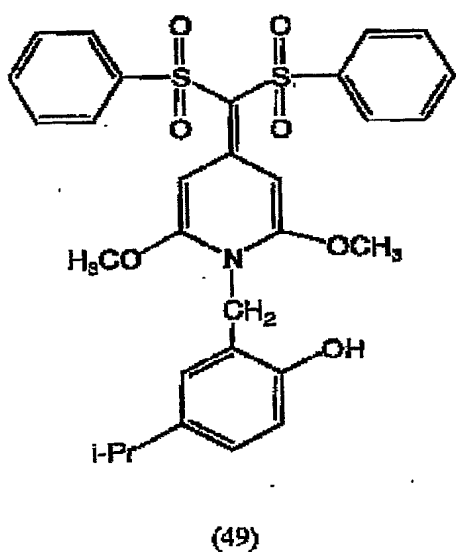
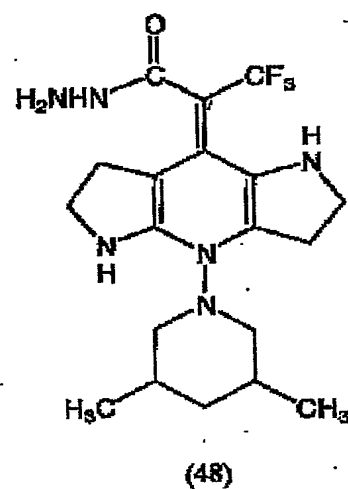
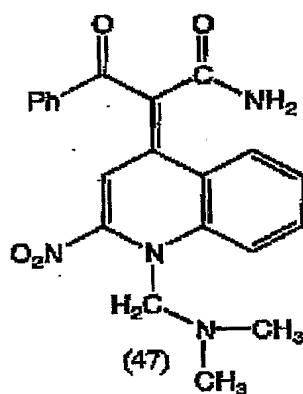
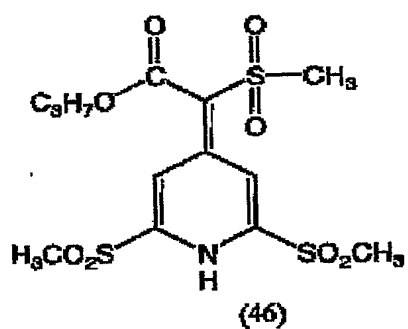
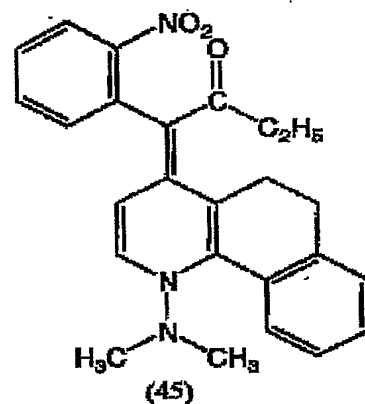
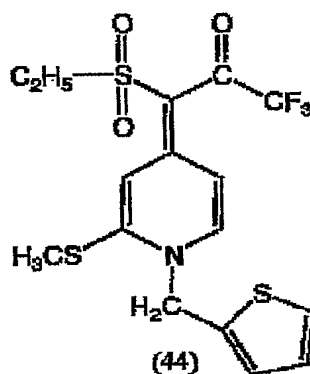
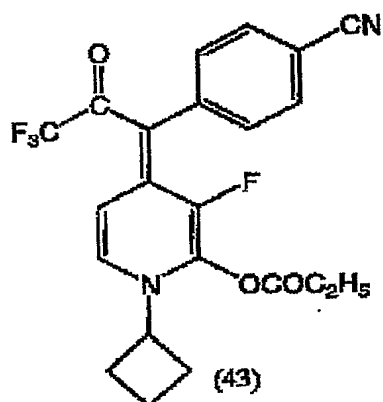
【0 1 2 1】

## 【化 4 2】



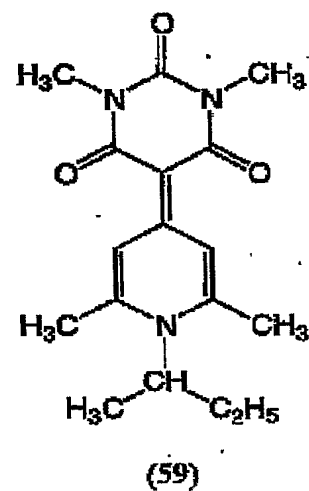
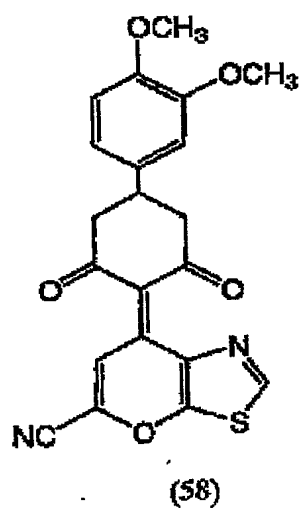
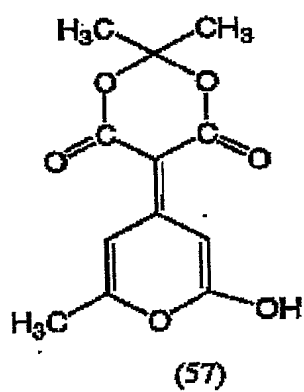
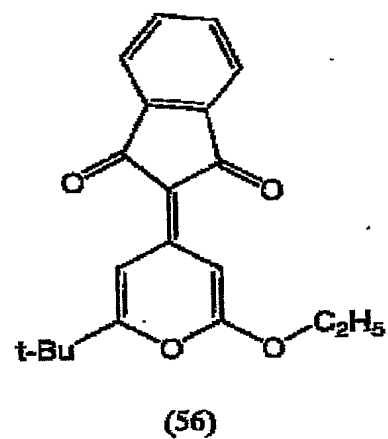
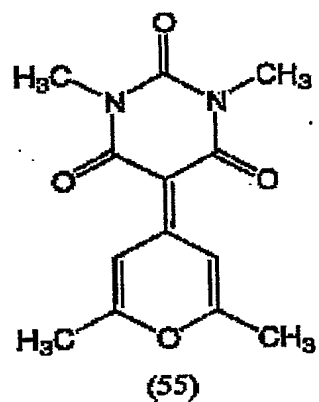
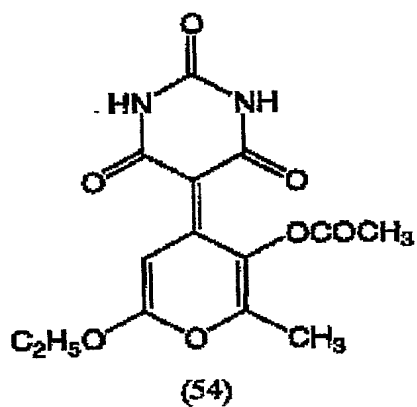
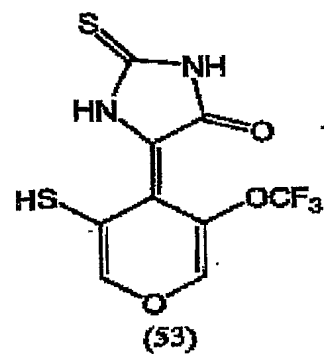
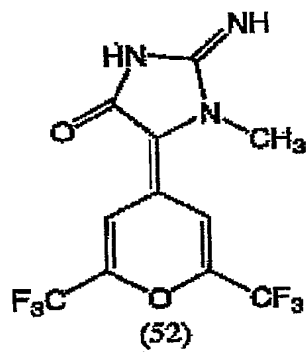
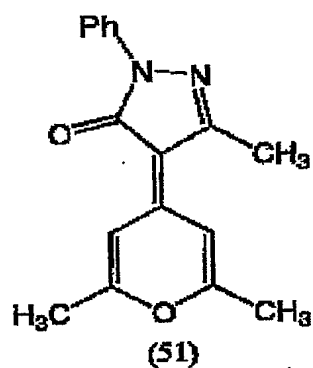
## 【0122】

【化 4 3】



【 0 1 2 3 】

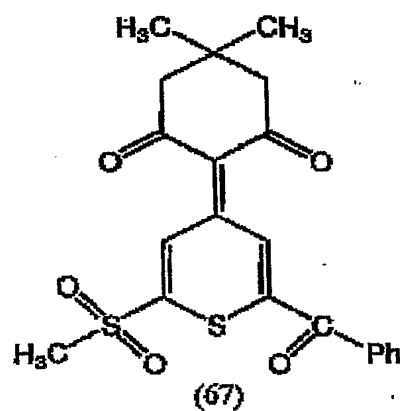
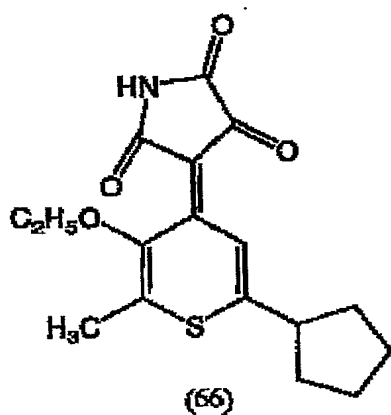
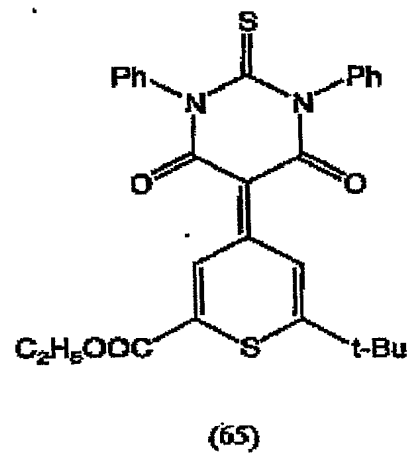
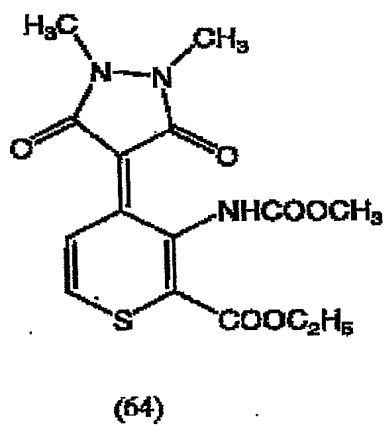
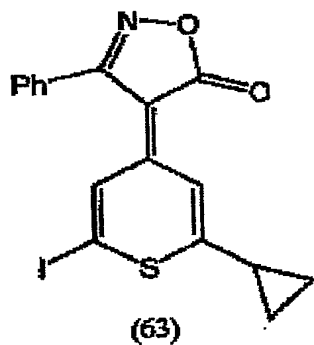
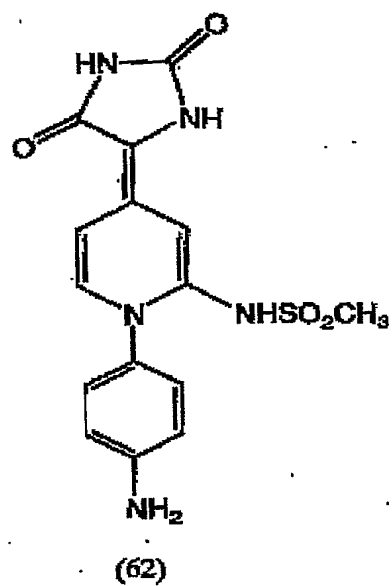
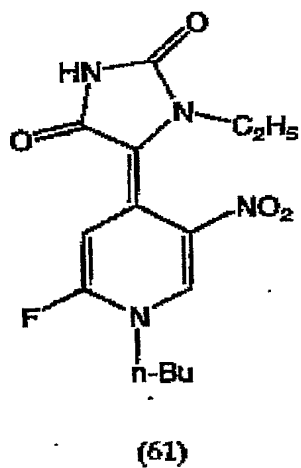
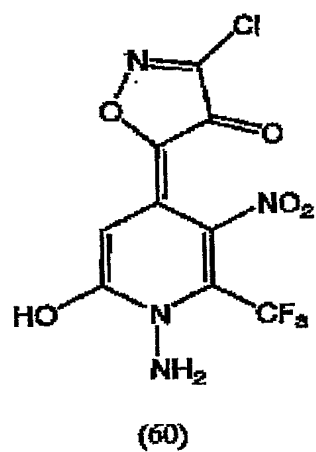
## 【化 4 4】



## 【0 1 2 4】

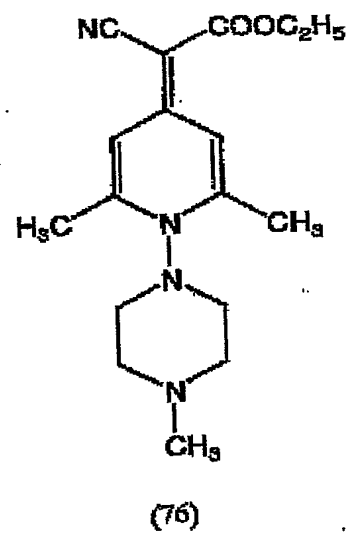
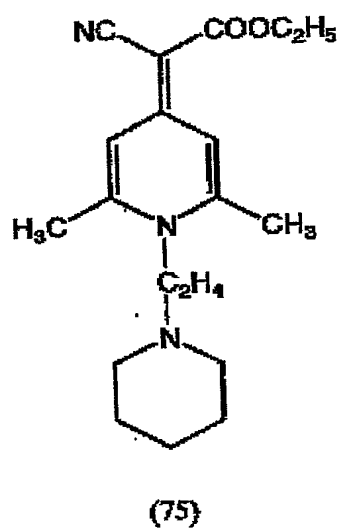
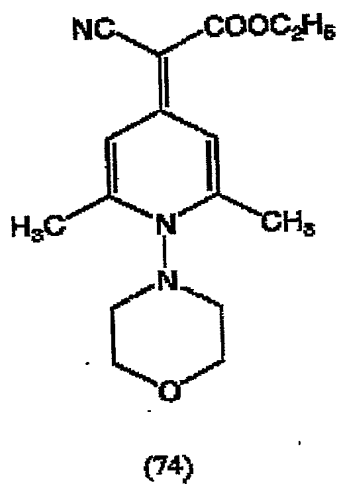
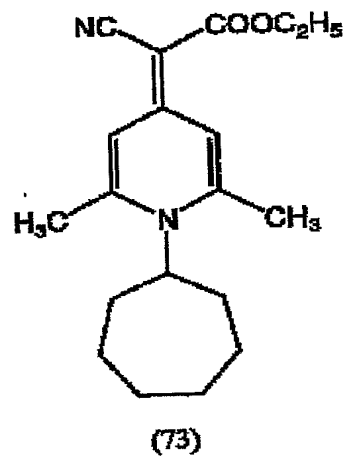
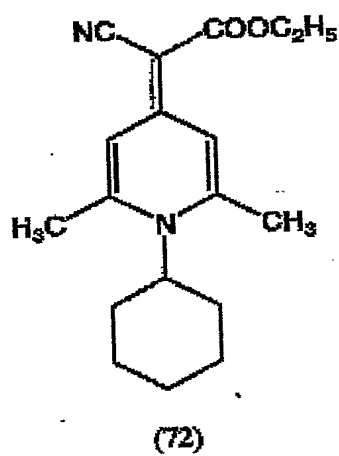
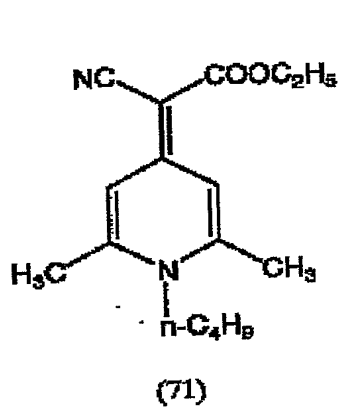
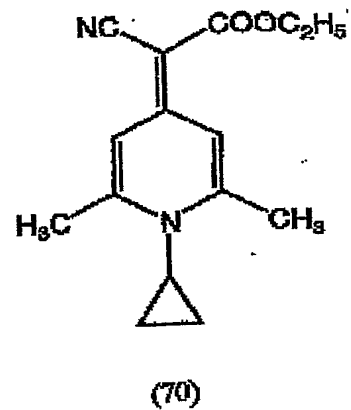
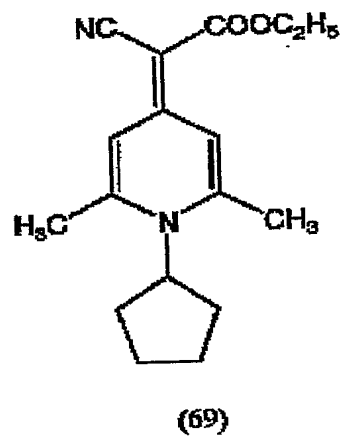
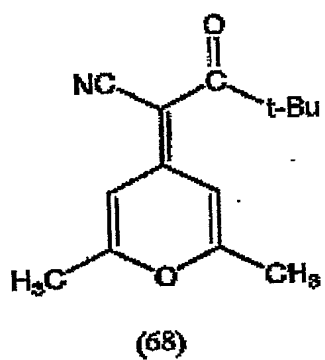


【化 45】



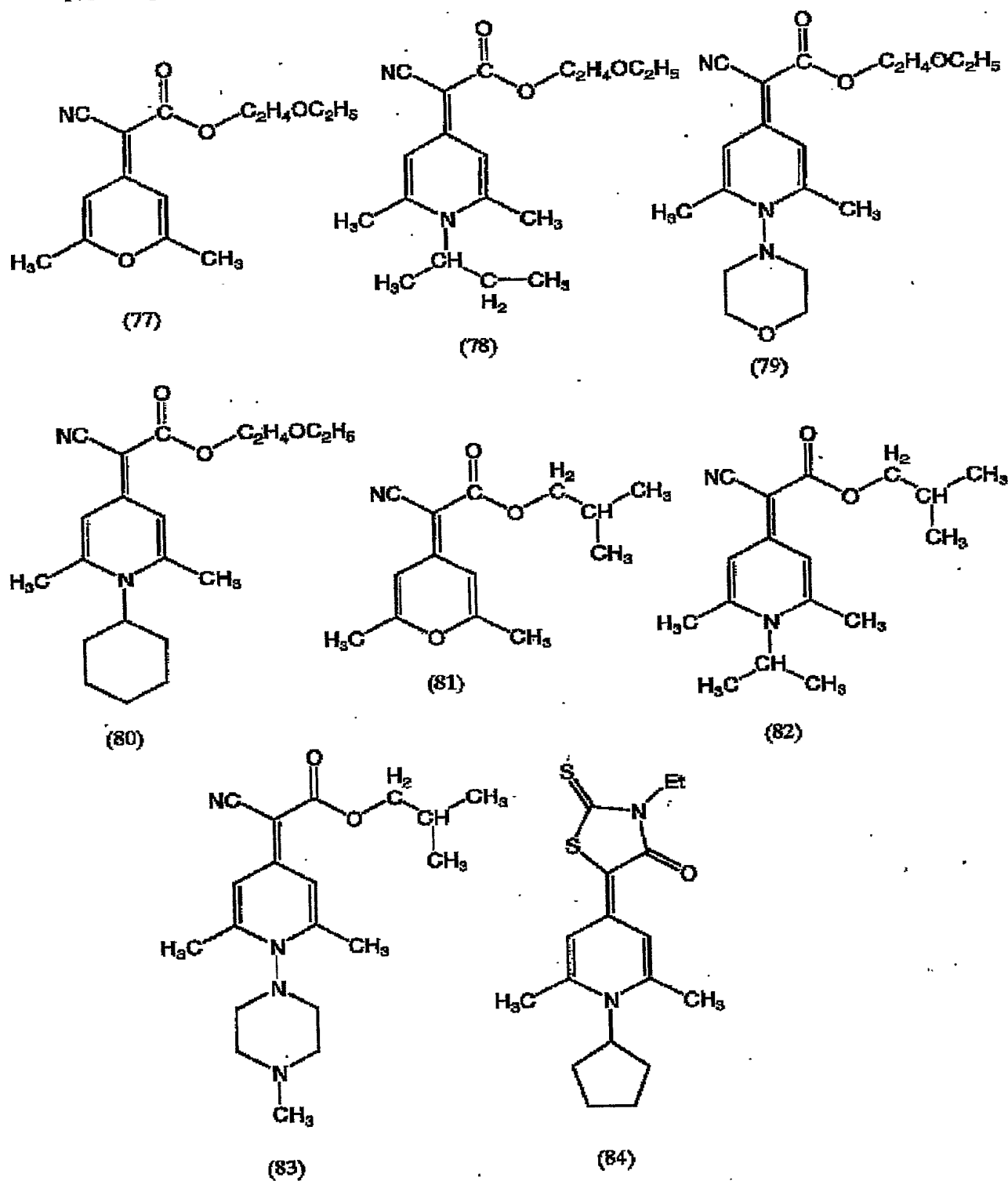
【0125】

## 【化 4 6】



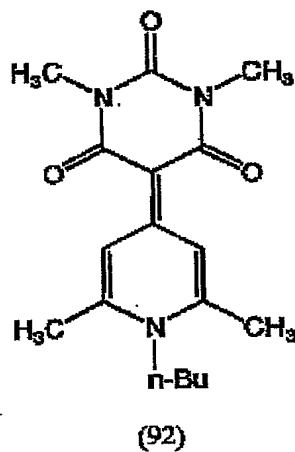
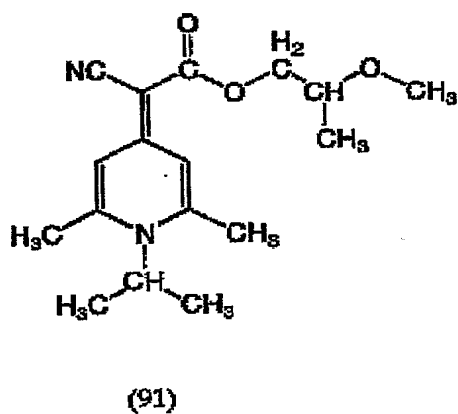
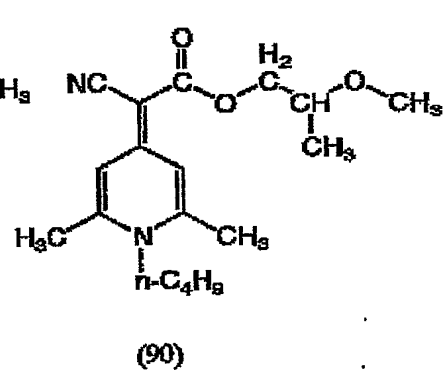
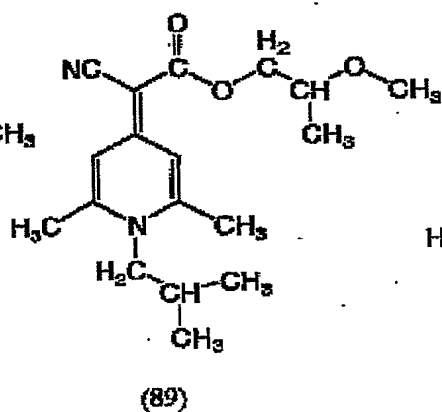
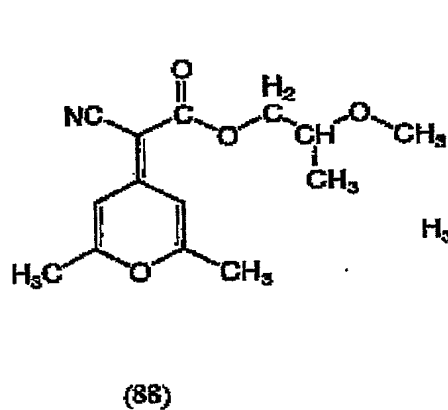
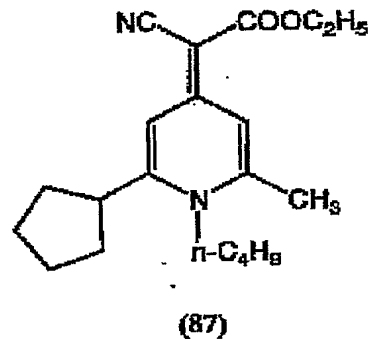
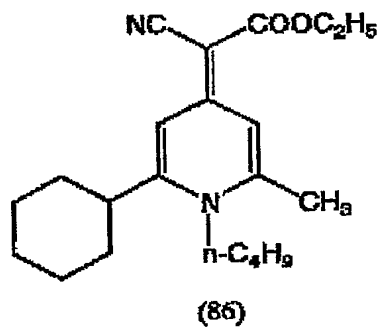
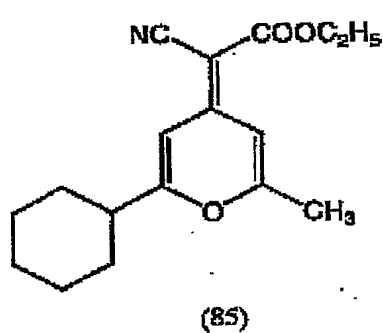
## 【0126】

【化47】



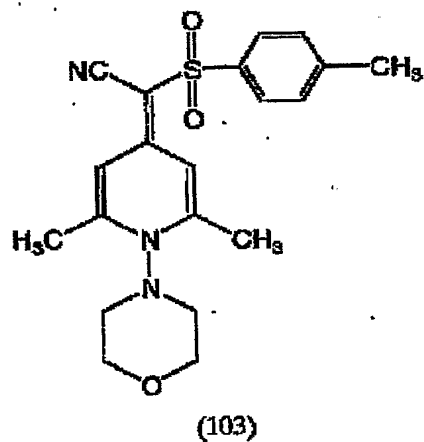
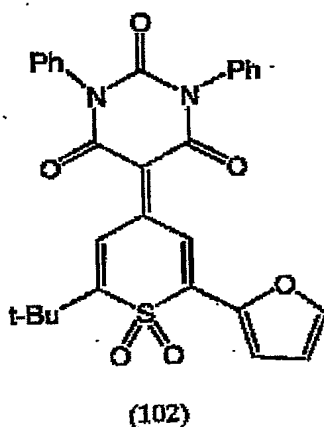
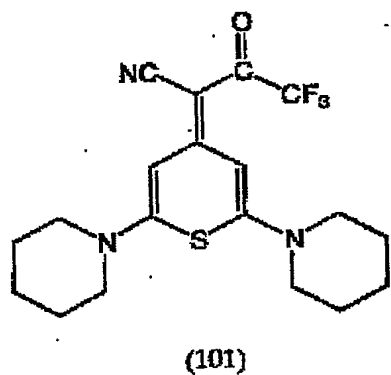
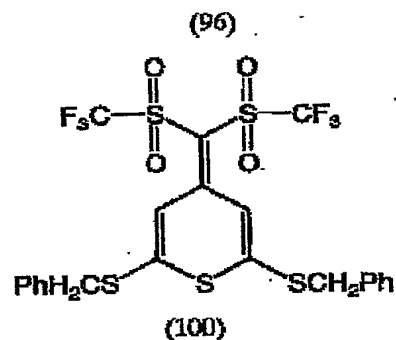
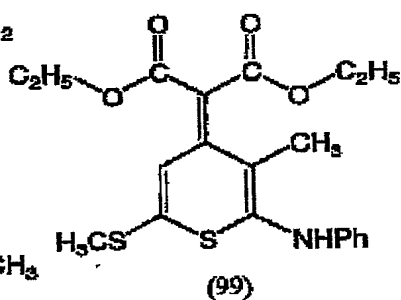
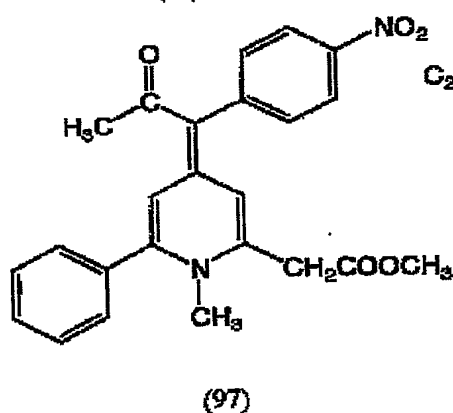
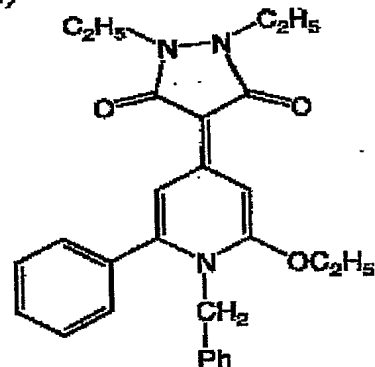
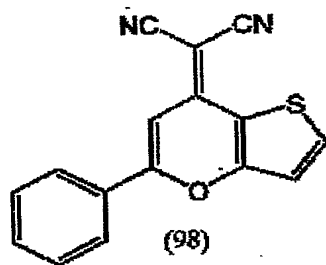
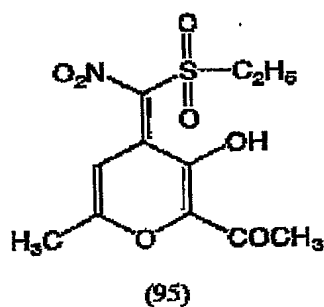
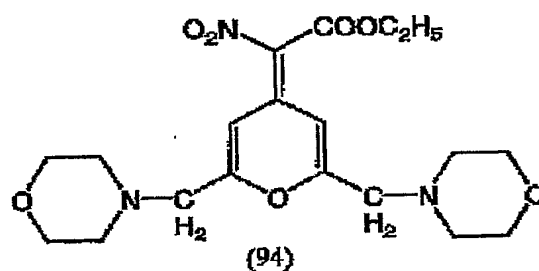
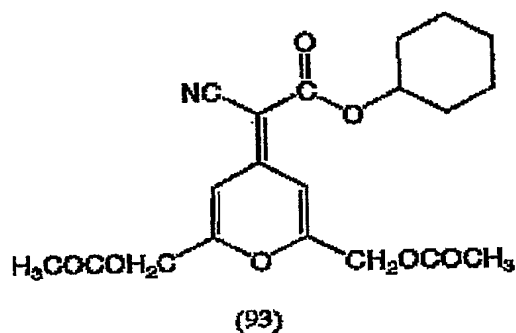
【0127】

【化 48】



【0128】

## 【化 49】



## 【0129】

次に、本実施の形態が適用される光記録材料における（A）成分の化合物としては、前述した一般式（VI）に示す化合物を使用することが特に好ましい。

一般式（VI）において、Xは酸素原子、硫黄原子またはN-R<sub>33</sub>を表す。R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>はそれぞれ独立して水素原子または任意の置換基を表す。ここで、任意の置換基とは前述と同様の置換基を表す。

R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>として好ましい置換基としては、水素原子ま

たは置換基を有していてもよい炭素数 1~8 の直鎖又は分岐のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 3~8 の環状アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7~12 のアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1~8 の直鎖又は分岐のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1~8 の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい炭素数 6~18 のアリール基、置換基を有していてもよい飽和または不飽和の単環または 2 縮合環の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-\text{COR}$  で表されるアシル基、 $-\text{NR}_2$  で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}$  で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOOR}$  で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}$  で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}$  で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONRR}$  で表されるカルバモイル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}$  で表されるスルホンアミド基である。

**【0130】**

$\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ 、 $\text{R}_{33}$  は、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよい直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。

$\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$  として好ましくは、置換されてもよい炭素数 1~12 の直鎖又は分岐のアルキル基、置換されてもよい炭素数 3~12 の環状アルキル基、置換されてもよい炭素数 7~18 のアラルキル基である。なかでも特に好ましくは置換されてもよい炭素数 1~8 の直鎖又は分岐のアルキル基である。

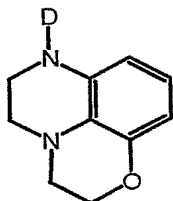
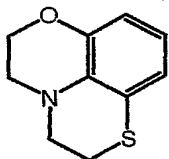
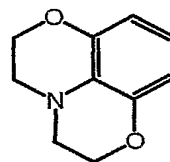
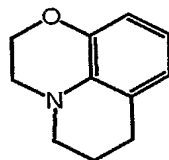
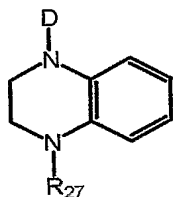
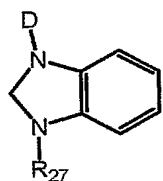
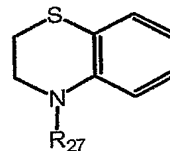
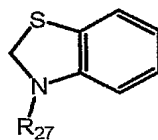
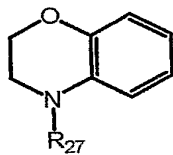
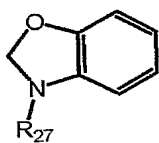
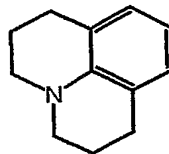
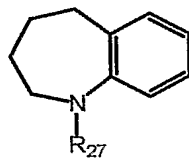
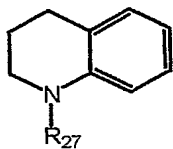
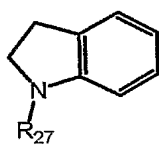
$\text{R}_{33}$  として好ましくは、水素原子または置換されてもよい炭素数 1~8 の直鎖または分岐のアルキル基である。

**【0131】**

また、 $\text{R}_{26} \sim \text{R}_{33}$  のうち隣接する 2 つが結合して飽和炭化水素環を形成していてもよく、また、 $\text{R}_{26} \sim \text{R}_{30}$  それぞれが独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を表し、その先で縮合した飽和複素環構造を形成してもよい。それらの環として好ましくは、 $\text{R}_{29}$  と  $\text{R}_{31}$  または  $\text{R}_{30}$  と  $\text{R}_{32}$  が縮合した 5~7 員環構造である。更にこれらが結合して形成される環には、置換基が結合していてもよい。環構造の具体例としては、以下に示される構造が挙げられる。

**【0132】**

## 【化 50】



## 【0133】

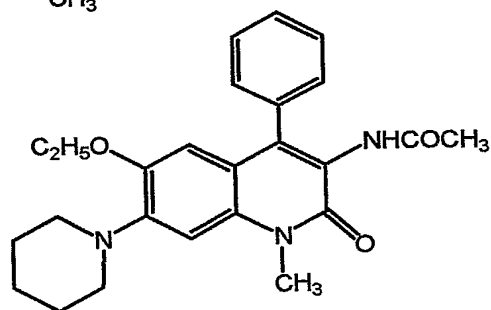
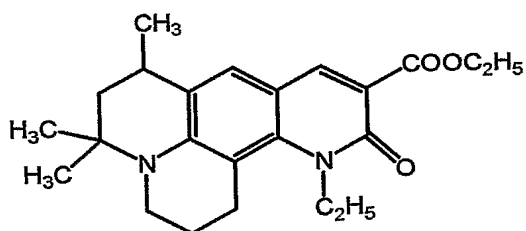
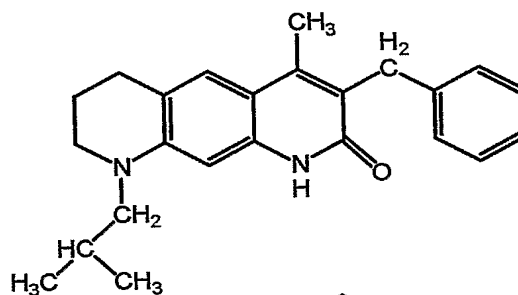
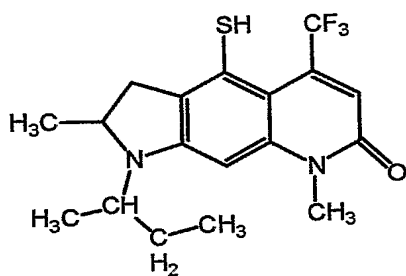
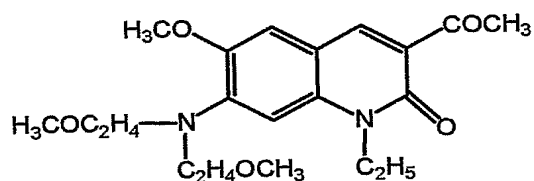
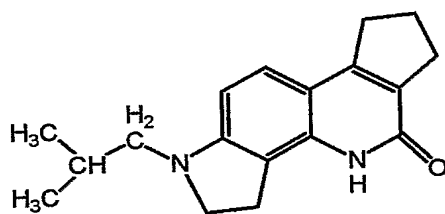
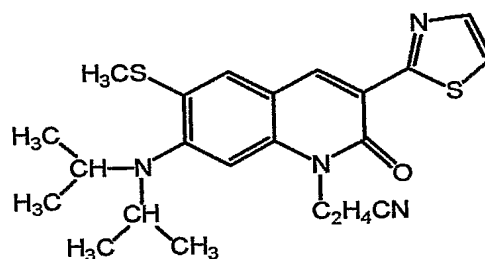
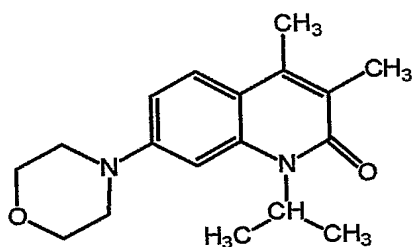
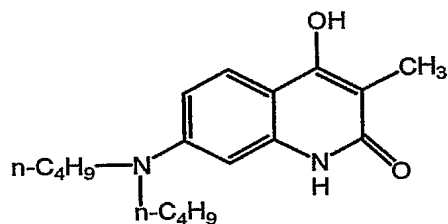
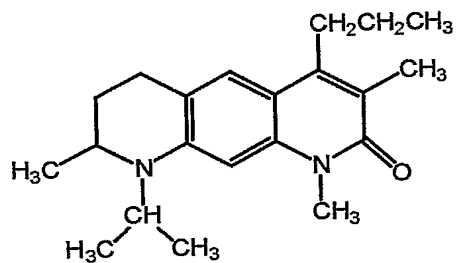
ここでDはR<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>と同様の置換基を表す。

## 【0134】

一般式(VI)で示される化合物の好ましい具体例を以下に示す。

## 【0135】

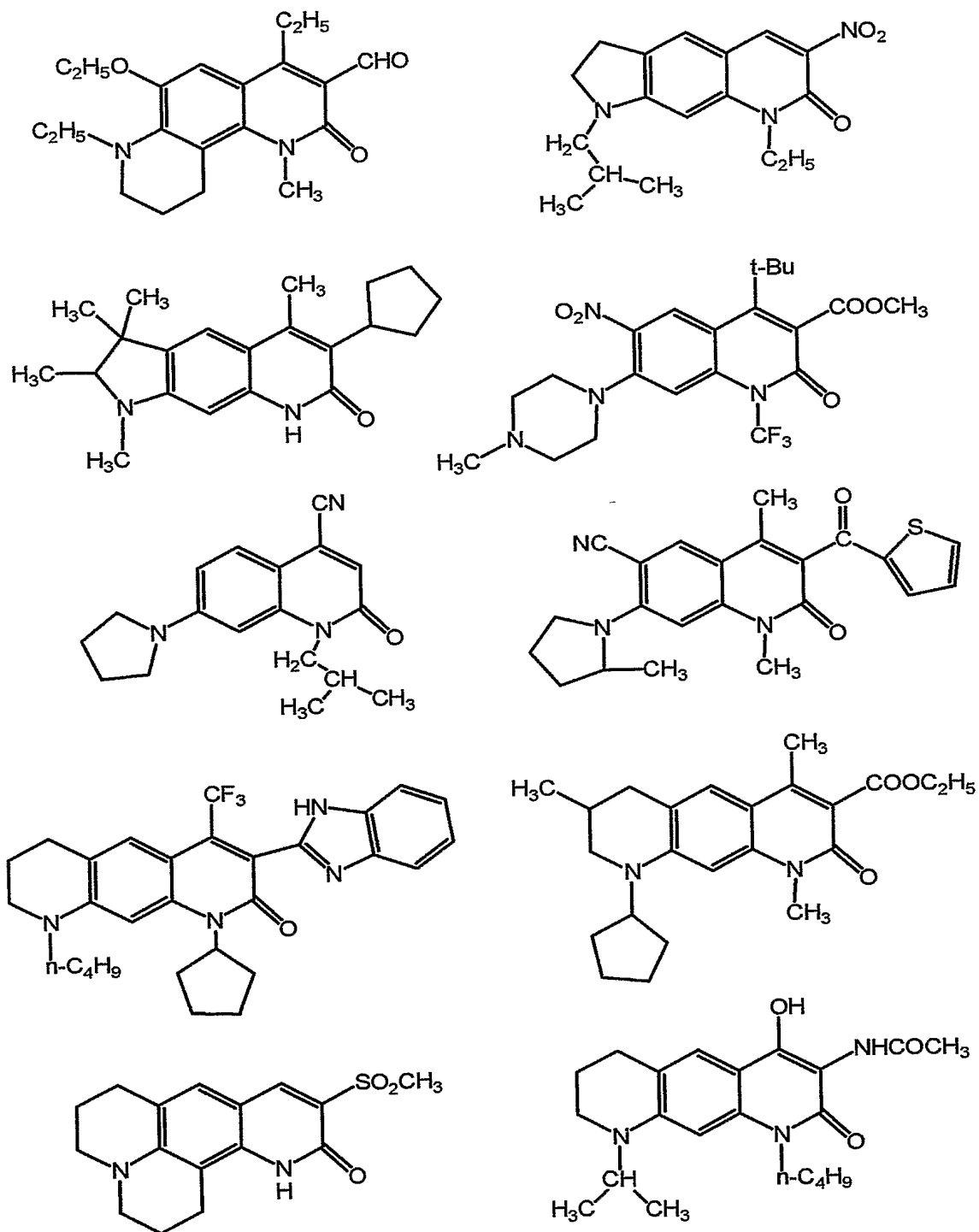
## 【化 51】



## 【0136】

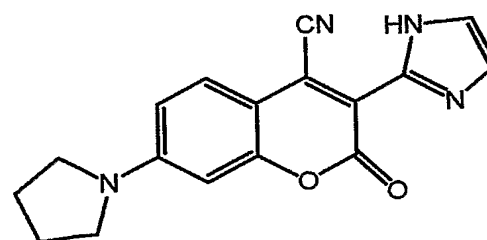
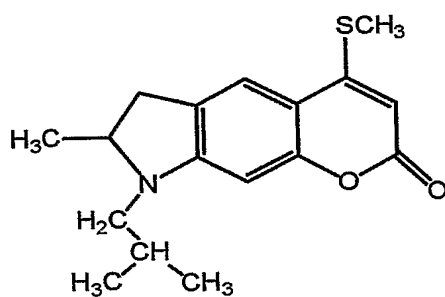
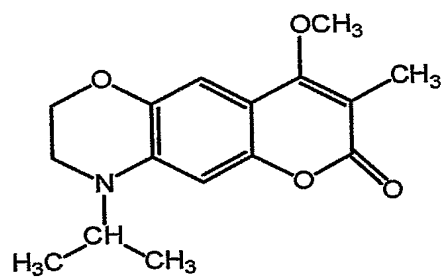
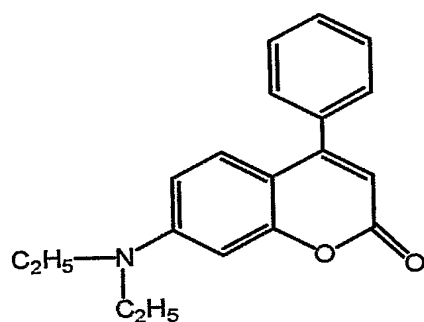
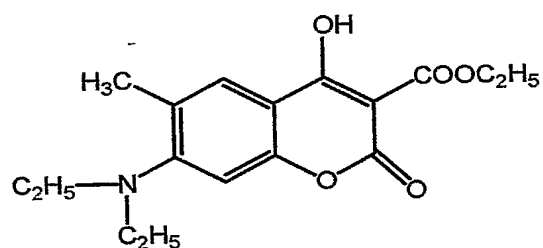
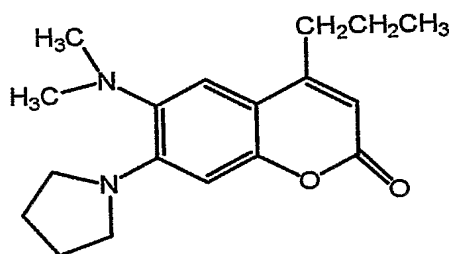
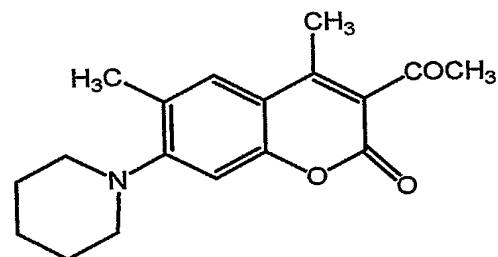
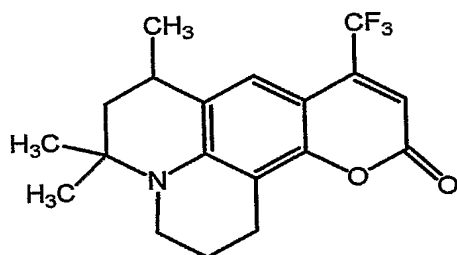
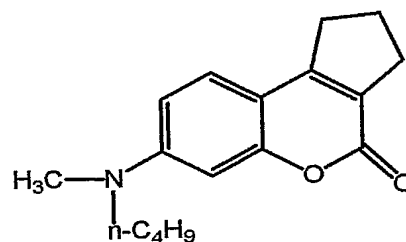
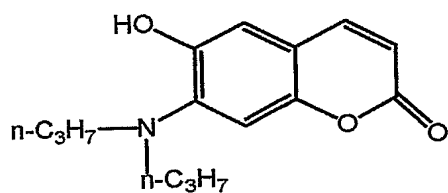


【化 5 2】



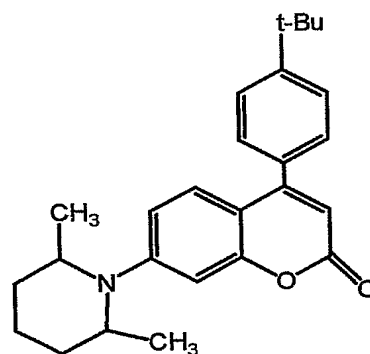
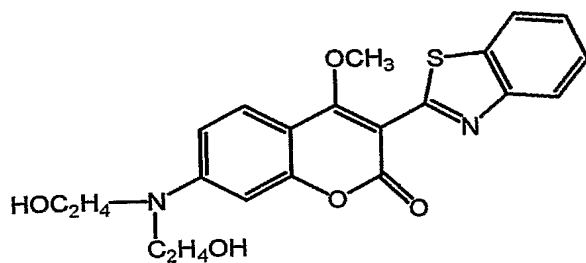
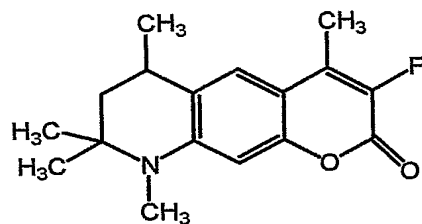
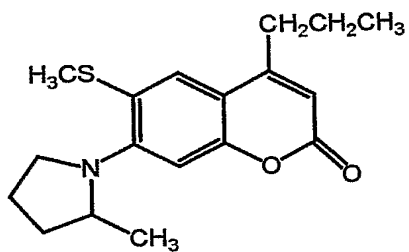
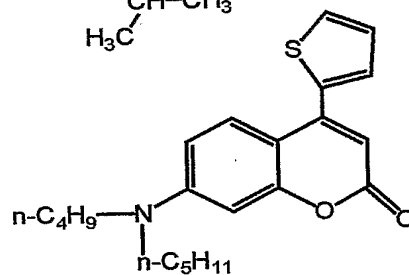
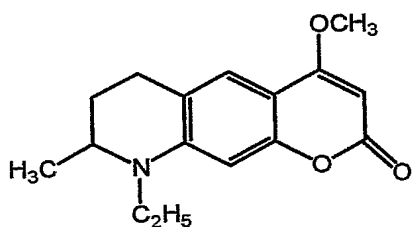
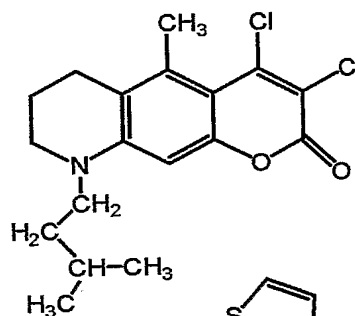
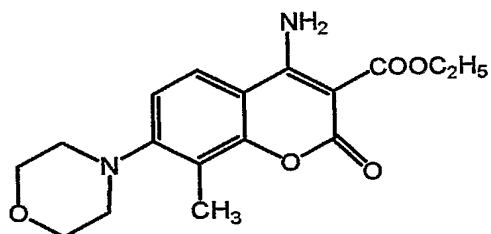
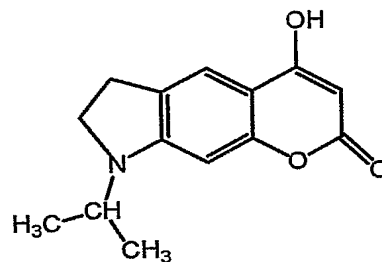
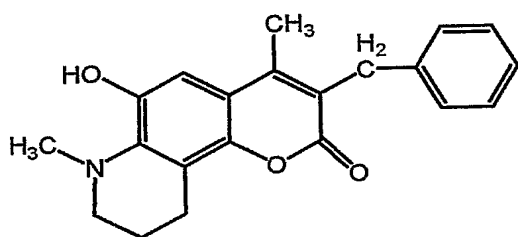
【0 1 3 7】

【化 53】



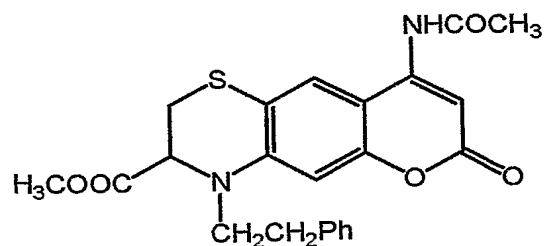
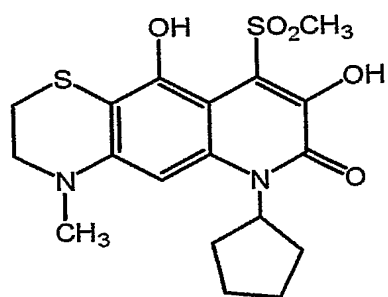
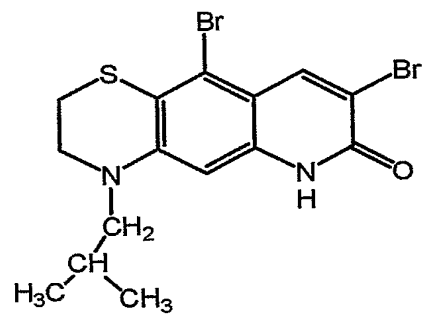
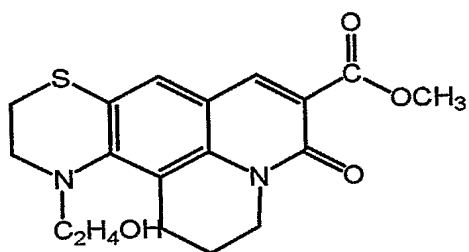
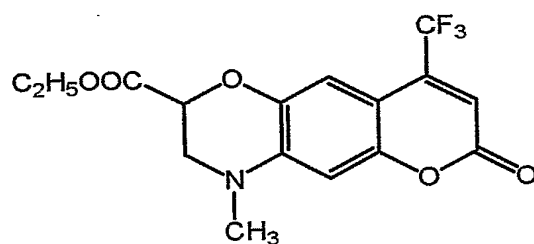
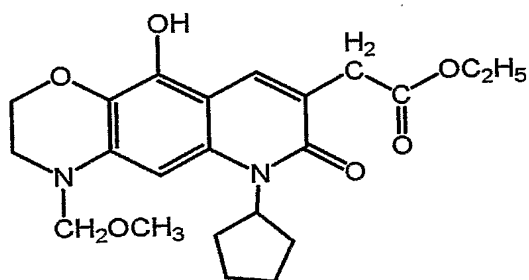
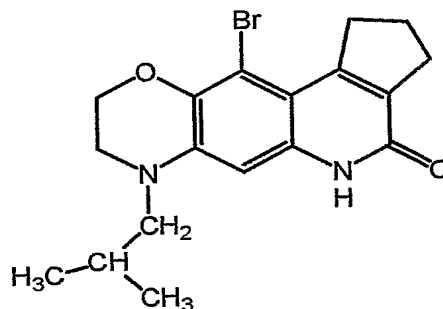
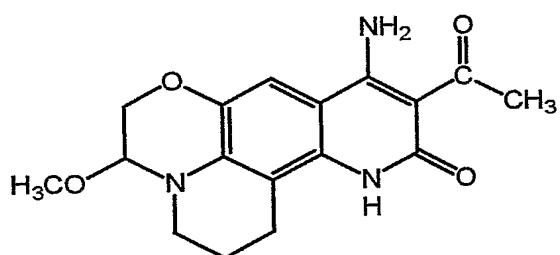
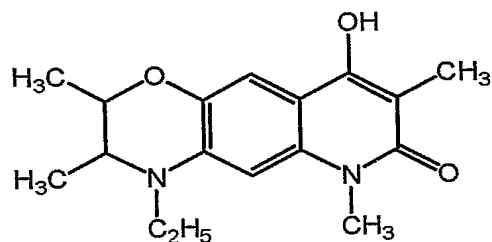
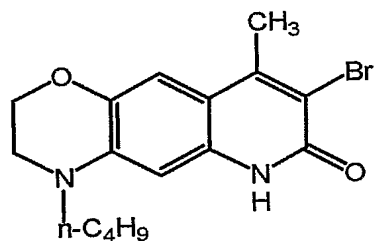
【0138】

【化 5 4】



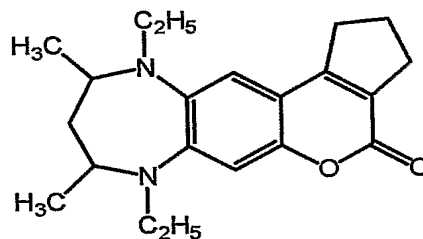
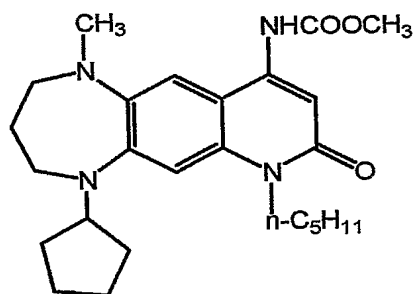
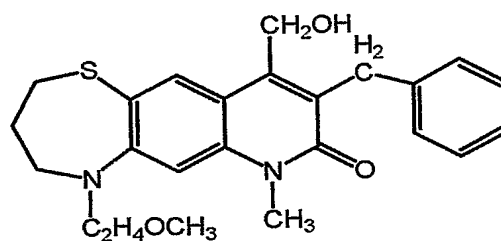
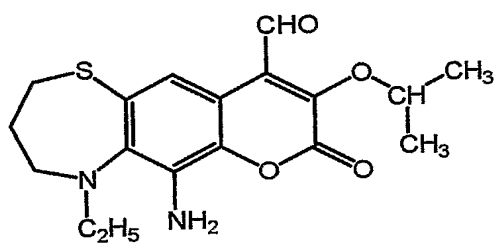
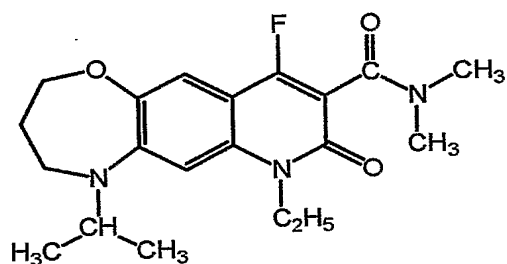
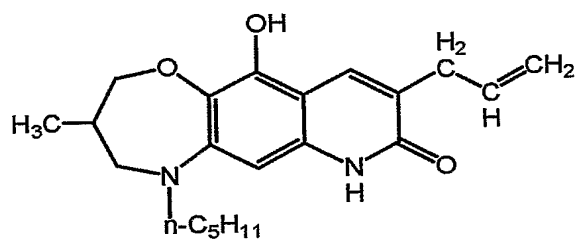
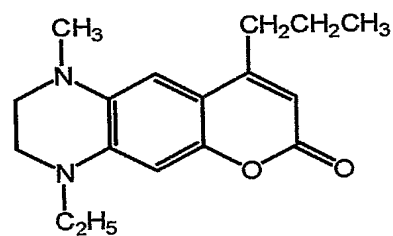
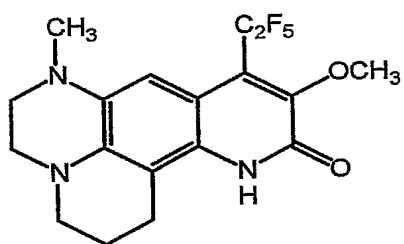
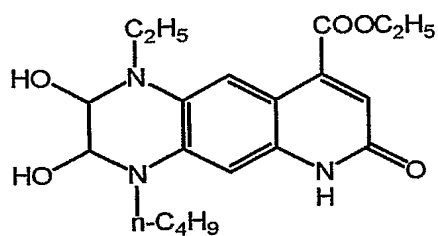
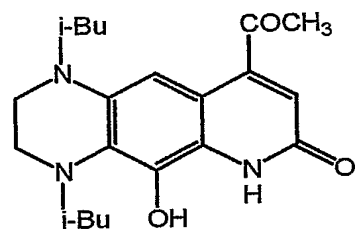
【0 1 3 9】

【化 55】



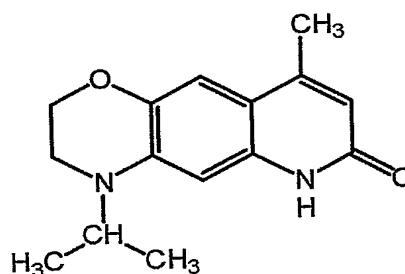
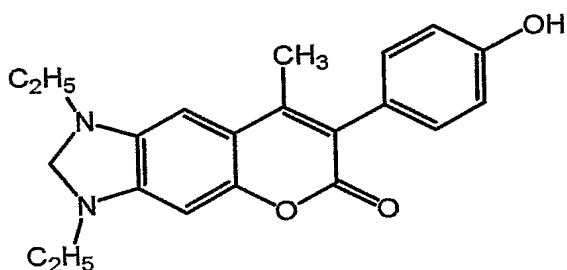
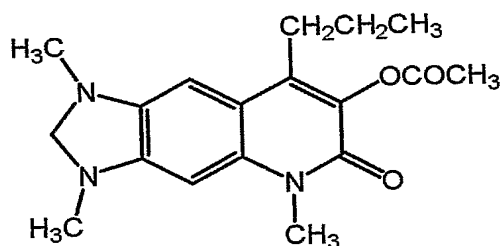
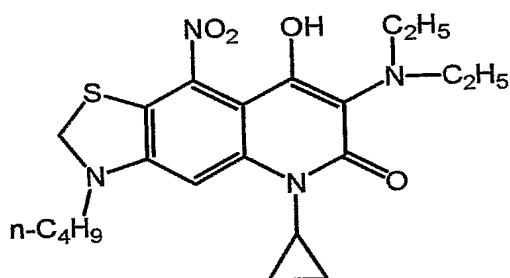
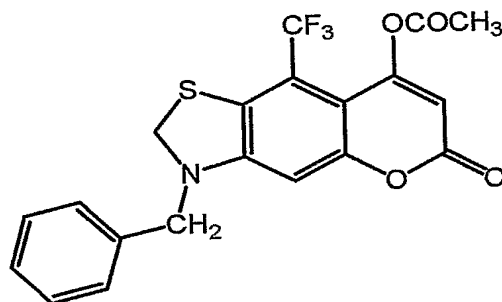
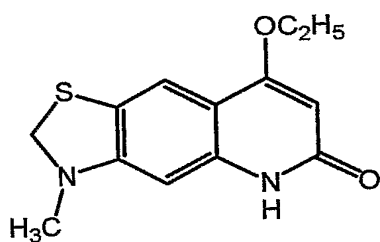
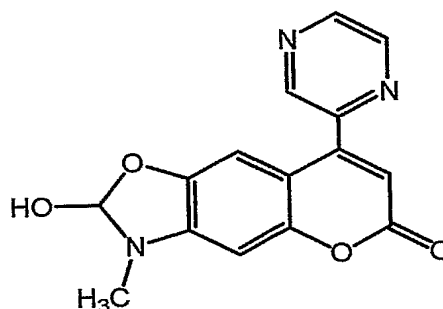
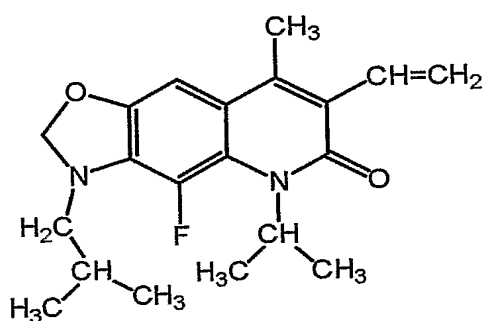
【0140】

【化 56】



【0141】

## 【化 57】



## 【0142】

(光学記録媒体)

次に、光学記録媒体について説明する。

本実施の形態が適用される光学記録媒体は、少なくとも、基板と、クロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が340nm以上、450nm以下の化合物(A)及びクロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が500nm以上、900nm以下の金属錯体(B)とを含有し、記録層中の金属錯体(B)の含有量が、15重量%以上、40重量%以下である記録層とから構成される。尚、必要に応じて、更に下引き層、反射層、保護層等を設けても良い。

## 【0143】

図1は、本実施の形態が適用される光学記録媒体を説明する図である。図1(a)は、第1の実施の形態であり、図1(b)は、第2の実施の形態である。図1(a)に示される光学記録媒体10は、光透過性材料からなる基板1と、基板1上に設けられた記録層2

と、記録層 2 上に積層された反射層 3 及び保護層 4 とが順番に積層されている。光学記録媒体 10 は、基板 1 側から照射されるレーザ光により、情報の記録・再生が行われる。

なお、説明の便宜上、光学記録媒体 10 において、保護層 4 が存在する側を上方、基板 1 が存在する側を下方とし、これらの方向に対応する各層の各面を、それぞれ各層の上面及び下面とする。

#### 【0144】

基板 1 は、基本的に記録光及び再生光の波長において透明な材料であれば、様々な材料を使用することができる。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に、非晶質ポリオレフィン）、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂；ガラスが挙げられる。また、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けた構造が挙げられる。中でも、高生産性、コスト、耐吸湿性等の観点からは、射出成型法にて使用されるポリカーボネート樹脂、耐薬品性及び耐吸湿性等の観点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。更に、高速応答等の観点からは、ガラスが好ましい。

#### 【0145】

樹脂製の基板 1 を使用した場合、又は、記録層と接する側（上側）に樹脂層を設けた基板 1 を使用した場合には、上面に、記録再生光の案内溝やピットを形成してもよい。案内溝の形状としては、光学記録媒体 10 の中心を基準とした同心円状の形状やスパイラル状の形状が挙げられる。スパイラル状の案内溝を形成する場合には、溝ピッチが  $0.2 \mu\text{m}$  ～  $1.2 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

#### 【0146】

記録層 2 は、基板 1 の上側に直接、又は必要に応じて基板 1 上に設けた下引き層等の上側に形成され、(A) 成分の、クロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が  $340 \text{ nm}$  以上、 $450 \text{ nm}$  以下の化合物と、(B) 成分の、クロロホルム溶液またはメタノール溶液中の吸収極大が  $500 \text{ nm}$  以上、 $900 \text{ nm}$  以下の金属錯体化合物と、を含有し、記録層 2 中の金属錯体化合物の含有量が、15 重量%以上、40 重量%以下である。

(B) 成分の分解開始温度は、(A) 成分の分解開始温度以下であることが好ましい。

(B) 成分の分解温度が (A) 成分の分解温度より低いことにより、記録層 2 全体としての分解温度を低下させることができ、記録層 2 の記録感度を向上させることが出来る。好ましくは (B) 成分の分解温度と (A) 成分の分解温度の差が  $5^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $10^\circ\text{C}$  以上あることであり、好ましくは  $50^\circ\text{C}$  以下、さらに好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以下である。

記録層 2 の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等、一般に行なわれている様々な薄膜形成法が挙げられる。量産性やコストの観点からは、スピンコート法が好ましく、均一な厚みの記録層 2 が得られるという観点からは、塗布法よりも真空蒸着法等の方が好ましい。スピンコート法による成膜の場合、回転数は  $500 \text{ rpm}$  ～  $15000 \text{ rpm}$  が好ましい。また、場合によっては、スピンコートの後に、加熱する、溶媒蒸気にあてる等の処理を施しても良い。

#### 【0147】

ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等の塗布法により記録層 2 を形成する場合に、(A) 成分と (B) 成分とを溶解させて基板 1 に塗布するために使用する塗布溶媒は、基板 1 を侵食しない溶媒であれば特に限定されない。具体的には、例えばジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；n-ヘキサン、n-オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶媒；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒド

ロキシカルボン酸エステル系溶媒等が挙げられる。

【0148】

真空蒸着法を用いる場合には、例えば、必要に応じて他の色素や各種添加剤等の記録層成分とを、真空容器内に設置されたるつぼに入れ、この真空容器内を適当な真空ポンプで  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  Pa 程度にまで排気した後、るつぼを加熱して記録層成分を蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に蒸着させることによって、記録層 2 を形成する。

【0149】

また、記録層 2 には、安定性や耐光性の向上のために、さらに一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン等）等を含有させたり、記録感度の向上のために、金属系化合物等の記録感度向上剤を含有させたりしても良い。ここで、金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるものを言い、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。なお、ここで列挙した遷移金属キレート化合物や金属系化合物は、クロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が 500 nm 以上、900 nm 以下にはない。

【0150】

なお、記録層 2 には、必要に応じて、(A) 成分の化合物を複数種類併用しても良い。更に、記録層 2 には、(A) 成分の化合物に加え、必要に応じて他系統の色素を併用することもできる。他系統の色素としては、主として記録用レーザ光の発振波長域に適度な吸収を有するものであればよく、特に制限されない。また、CD-R 等に使用され、770 nm $\sim$ 830 nm の波長帯域中に発振波長を有する近赤外レーザ光を用いた記録・再生に適する色素や、DVD-R 等に使用され、620 nm $\sim$ 690 nm の波長帯域中に発振波長を有する赤色レーザ光を用いた記録・再生に適する色素等を、(A) 成分の化合物と併用して記録層 2 に含有させることにより、異なる波長帯域に属する複数種のレーザ光を用いた記録・再生に対応する光学記録媒体 10 を製造することもできる。

【0151】

(A) 成分の化合物以外の他系統の色素としては、含金属アゾ系色素、ベンゾフェノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、キサテン系色素、オキサジン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。更に、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。

【0152】

記録層 2 の膜厚は、記録方法等により適した膜厚が異なる為、特に限定するものではないが、記録を可能とするためにはある程度の膜厚が必要とされるため、通常、少なくとも 1 nm 以上であり、好ましくは 5 nm 以上である。但しあまり厚すぎても記録が良好に行えなくなるおそれがあり、通常 300 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下、より好ましくは 100 nm 以下である。

また、記録層 2 は、記録および再生光波長における消衰係数（複素屈折率の虚部） $k$  が 0 $\sim$ 0.50、好ましくは 0.05 $\sim$ 0.35 の範囲である。さらに、屈折率（複素屈折率の実部） $n$  が 1 $\sim$ 3、好ましくは 1.5 $\sim$ 2.5 の範囲である。

記録層 2 の膜厚を測定し、膜厚が所定の値になるように管理する方法としては、記録層



2 にレーザー光を照射し、記録層 2 を構成する記録用色素層の吸収強度、即ち透過スペクトルを測定することにより記録層 2 の膜厚を測定して管理する方法がある。

尤も、この方法は、極大吸収が 400 nm 以下の記録層 2 の膜厚を測定することが困難な場合があった。記録層 2 の膜厚の測定が困難になる理由としては、光学記録媒体 10 の基板 1 に使用される材料の極大吸収が 400 nm 以下であることが多く、記録層 2 の極大吸収と重なってしまうこと、照射するレーザー光の波長が小さくなると（特に 500 nm 以下）、基板 1 に形成した案内溝によるレーザー光の回折の影響が大きくなり、正確なデータを測定できないことが考えられる。

本実施の形態において、記録層 2 中に含まれる (A) 成分（極大吸収が 340 nm 以上、450 nm 以下にある）ではなく、極大吸収が 500 nm 以上、900 nm 以下にある (B) 成分の透過スペクトルを測定することにより、上述したような問題を解決し、正確な記録層 2 の膜厚を測定することができ、最適な膜厚を持つ光学記録媒体 10 を提供することが出来る。

#### 【0153】

反射層 3 は、記録層 2 の上に形成されている。反射層 3 の膜厚は、好ましくは 50 nm ～ 300 nm である。反射層 3 の材料としては、再生光の波長において十分高い反射率を有する材料、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Pd 等の金属を、単独あるいは合金にして用いることができる。これらの中でも Au、Al、Ag は反射率が高く、反射層 3 の材料として適している。

#### 【0154】

また、これらの金属を主成分とした上で、加えて他の材料を含有させても良い。ここで主成分とは、含有率が 50 % 以上のものをいう。主成分以外の他の材料としては、例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi、Ta、Ti、Pt、Pd、Nd 等の金属及び半金属を挙げることができる。中でも Ag を主成分とするものは、コストが安い点、高反射率が出やすい点、後述する印刷受容層を設けた場合に地色が白く美しいものが得られる点等から、特に好ましい。例えば、Ag に Au、Pd、Pt、Cu、及び Nd から選ばれる一種以上を 0.1 原子% ～ 5 原子% 程度含有させた合金は、高反射率、高耐久性、高感度且つ低コストであり好ましい。具体的には、例えば、AgPdCu 合金、AgCuAu 合金、AgCuAuNd 合金、AgCuNd 合金等である。金属以外の材料としては、低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、これを反射層 3 として用いることも可能である。

#### 【0155】

反射層 3 を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、基板 1 の上や反射層 3 の下に、反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために、公知の無機系又は有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

#### 【0156】

保護層 4 は、反射層 3 の上に形成される。保護層 4 の材料は、反射層 3 を外力から保護するものであれば、特に限定されない。有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV 硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等が挙げられる。

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を用いる場合は、適当な溶剤に溶解して調製した塗布液を反射層 3 の上に塗布して乾燥させれば、保護層 4 を形成することができる。UV 硬化性樹脂を用いる場合は、そのまま反射層 3 の上に塗布するか、又は適当な溶剤に溶解して調製した塗布液を反射層 3 の上に塗布し、UV 光を照射して硬化させることによって、保護層 4 を形成することができる。UV 硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリレート系樹脂を用いることができる。これらの材料は、単独で用いても、複数種を混合して用いても良い。また、

保護層 4 は、単層として形成しても、多層として形成してもよい。

#### 【0157】

保護層 4 の形成方法としては、記録層 2 と同様に、スピコート法やキャスト法等の塗布法や、スパッタリング法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、中でもスピコート法が好ましい。保護層 4 の膜厚は、その保護機能を果たするためにはある程度の厚みが必要とされるため、一般に  $0.1 \mu\text{m}$  以上であり、好ましくは  $3 \mu\text{m}$  以上である。但しあまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく保護層 4 の形成に時間がかかったりコストが高くなる虞があるので通常  $100 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $30 \mu\text{m}$  以下である。

#### 【0158】

上述したように、光学記録媒体 10 の層構造として、基板、記録層、反射層、保護層をこの順に積層して成る構造を例に採って説明したが、この他の層構造を採っても構わない。

例えば、上例の層構造における保護層 4 の上面に、又は上例の層構造から保護層 4 を省略して反射層 3 の上面に、更に別の基板 1 を貼り合わせてもよい。この際の基板 1 は、何ら層を設けていない基板そのものであってもよく、貼り合わせ面又はその反対面に反射層 3 等任意の層を有するものでも良い。また、同じく上例の層構造を有する光学記録媒体 10 や、上例の層構造から保護層 4 を省略した光学記録媒体 10 を、それぞれの保護層 4 及び／又は反射層 3 の上面を相互に対向させて 2 枚貼り合わせてもよい。

#### 【0159】

次に、光学記録媒体の第 2 の実施の形態について説明する。図 1 (b) は、光学記録媒体の第 2 の実施の形態を説明する図である。第 1 の実施の形態の光学記録媒体 10 と共通する部分は同じ符号を付し、説明を省略する。図 1 (b) に示される光学記録媒体 20 は、光透過性材料からなる基板 1 と、基板 1 上に設けられた反射層 3 と、反射層 3 上に積層された記録層 2 及び保護被膜 5 とが順番に積層されている。光学記録媒体 20 は、保護被膜 5 側から照射されるレーザ光により、情報の記録・再生が行われる。

#### 【0160】

保護被膜 5 は、フィルム又はシート状のものを接着剤によって貼り合わせてもよく、また、前述の保護層 4 と同様の材料を用い、成膜用の塗液を塗布し硬化又は乾燥することにより形成しても良い。保護被膜 5 の厚さは、その保護機能を果たするためにはある程度の厚さが必要とされるため、一般に  $0.1 \mu\text{m}$  以上であり、好ましくは  $3 \mu\text{m}$  以上である。但しあまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく保護被膜 5 の形成に時間がかかったりコストが高くなるおそれがあるので通常  $300 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以下である。尚、記録層 2、反射層 3 等の各層は通常、前述の光学記録媒体 10 と同様のものが用い得る。但し、本層構成では基板 1 は透明である必要はなく、従って、前述の材料以外にも、不透明な樹脂、セラミック、金属（合金を含む）等が用いられる。このような層構成においても、上記各層間には、本発明の特性を損なわない限り、必要に応じて任意の層を有してよい。

#### 【0161】

ところで、光学記録媒体 10、20 の記録密度を上げるための一つ的手段として、対物レンズの開口数を上げることがある。これにより情報記録面に集光される光スポットを微小化できる。しかしながら、対物レンズの開口数を上げると、記録・再生を行うためにレーザ光を照射した際に、光学記録媒体 10、20 の反り等に起因する光スポットの収差が大きくなりやすいため、良好な記録再生信号が安定して得られない場合がある。

このような収差は、レーザ光が透過する透明な基板 1 や保護被膜 5 の膜厚が厚いほど大きくなりやすいため、収差を小さくするためには基板 1 や保護被膜 5 をできるだけ薄くするのが好ましい。ただし、通常、基板 1 は光学記録媒体 10、20 の強度を確保するためある程度の厚みを要するので、この場合、光学記録媒体 20 の構造（基板 1、反射層 3、記録層 2、保護被膜 5 なる基本的層構成の光学記録媒体 20）を採用するのが好ましい。光学記録媒体 10 の基板 1 を薄くするのに比べると、光学記録媒体 20 の保護被膜 5 は薄くしやすいため、好ましくは光学記録媒体 20 を用いる。

## 【0162】

但し、光学記録媒体10の構造（基板1、記録層2、反射層3、保護層4なる基本的層構成の光学記録媒体10）であっても、記録・再生用レーザ光が通過する透明な基板1の厚さを $50\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることにより、収差を小さくして使用できるようになる。

また、他の各層の形成後に、記録・再生レーザ光の入射面（通常は、基板1の下面）に、表面の保護やゴミ等の付着防止の目的で、紫外線硬化樹脂層や無機系薄膜等を成膜形成してもよく、記録・再生レーザ光の入射面ではない面（通常は、反射層3や保護層4の上面）に、インクジェット、感熱転写等の各種プリンタ、あるいは各種筆記具を用いて記入や印刷が可能な印刷受容層を設けてもよい。

## 【0163】

本実施の形態が適用される光学記録媒体10、20において、情報の記録・再生のために使用するレーザ光は、高密度記録を実現する観点から波長が短いほど好ましいが、特に波長 $350\text{nm} \sim 530\text{nm}$ のレーザ光が好ましい。かかるレーザ光の代表例として、中心波長約 $405\text{nm}$ 、約 $410\text{nm}$ 、約 $515\text{nm}$ のレーザ光が挙げられる（約は、 $\pm 5\text{nm}$ 程度の波長シフトを許容する）。

波長 $350 \sim 530\text{nm}$ のレーザ光は、波長 $405\text{nm}$ 、 $410\text{nm}$ の青色又は $515\text{nm}$ の青緑色の高出力半導体レーザ光を使用することによって得られる。また、その他にも、例えば、（a）基本発振波長が $740\text{nm} \sim 960\text{nm}$ の連続発振可能な半導体レーザ光、及び（b）半導体レーザ光によって励起される基本発振波長 $740\text{nm} \sim 960\text{nm}$ の連続発振可能な固体レーザ光の何れかの発振レーザ光を、第二高調波発生素子（SHG）により波長変換することによっても得られる。

## 【0164】

尚、SHGとしては、反転対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、KDP、ADP、BNN、KN、LBO、化合物半導体等が好ましい。第二高調波の具体例として、基本発振波長が $860\text{nm}$ の半導体レーザ光の場合には、その基本発振波長の倍波である $430\text{nm}$ 、また、半導体レーザ光励起の固体レーザ光の場合には、CrドープしたLiSrAlF<sub>6</sub>結晶（基本発振波長 $860\text{nm}$ ）からの倍波の $430\text{nm}$ 等が挙げられる。

記録再生に用いる波長としては、高密度化に有利な短波長で、かつ、実用的なレーザーダイオードが供給されている波長 $405\text{nm}$ を用いることが最も好ましい。この波長を用いる場合は、化合物Aの最大吸収波長は、 $340 \sim 400\text{nm}$ にあることが好ましく、より好ましくは $350 \sim 400\text{nm}$ にあることであり、さらに好ましくは $370 \sim 400\text{nm}$ にあることである。

## 【0165】

本実施の形態が適用される光学記録媒体10、20に、情報の記録を行なう際には、記録層2に対して（通常は、基板1側から基板1を透過させ）、通常、 $0.4 \sim 0.6\mu\text{m}$ 程度に集束したレーザ光を照射する。記録層2のレーザ光が照射された部分は、レーザ光のエネルギーを吸収することによって分解、発熱、溶解等の熱的変形、複素屈折率の変化を起こすため、光学的特性が変化する。

記録層2に記録された情報の再生を行なう際には、同じく記録層2に対して（通常は、記録時と同じ方向から）、よりエネルギーの低いレーザ光を照射する。記録層2において、光学的特性の変化が起きた部分（すなわち、情報が記録された部分）の反射率と、変化が起きていない部分の反射率との差を読みとることにより、情報の再生が行なわれる。

## 【実施例】

## 【0166】

以下、実施例に基づき本実施の形態をさらに具体的に説明する。尚、本実施の形態は実施例に限定されるものではない。

（化合物の合成例）

本実施の形態において使用する化合物の合成方法は、特に限定されるものではないが、

式 (I) または式 (II) で示されるアゾ金属キレート化合物の合成方法としては、例えば、特開平 6-329616 号公報等に記載されている合成方法が挙げられる。また、式 (III) で示される化合物の合成方法としては、例えば、特開昭 63-057846 号公報等が挙げられる。式 (IV) や式 (V) で示される化合物の合成方法としては、例えば、特願 2001-372199、式 (VI) で示される化合物の合成方法としては、例えば、特願 2001-027599 等に記載されている方法により合成することができる。

## 【0167】

## (1) 金属錯体化合物の合成

前述した例示化合物 (45)、(46)、(47) のメタノール溶液に、それぞれ酢酸ニッケルのメタノール溶液 (0.6 当量) を滴下した後濾別し、表 1 で示す金属錯体化合物 (B 成分: B1~B3) を合成した。また、例示化合物 (63) のエタノール溶液中に塩化ニッケル水溶液及び  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  水溶液を滴下した後濾別し、金属錯体化合物 (B 成分: B4) を合成した。クロロホルム溶液中の最大吸収波長  $\lambda_{\text{max}}$  とモル吸光係数  $\epsilon$  とを表 1 に示す。

## 【0168】

【表 1】

(B) 成分	配位子	金属	アニオン	配位子: 金属	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
B1	45	Ni	—	2:1	689.5	127
B2	46	Ni	—	2:1	692	109
B3	47	Ni	—	2:1	680.5	122
B4	63	Ni	$\text{PF}_6$	(配位子: アニオン: 金属) 3: 2: 1	793.5	253

## 【0169】

## (2) 耐光性試験

(A) 成分と (B) 成分とを所定の組成比で調製した光記録材料の 0.6 重量% テトラフルオロペンタノール溶液を、厚さ 0.6 mm、幅 12 cm の射出成型型ポリカーボネート製樹脂基板上にスピンコートした後で乾燥し、次いで、適当な大きさにカットして調製してディスク切片に、耐光性試験機 (株式会社東洋精機製作所製: サンテスト XLS+) を使用して、Xe ランプを 45℃、250 mW で 8 時間照射した。

次に、光記録材料中の (A) 成分について、Xe ランプの照射前の  $\lambda_{\text{max}}$  の吸光度と、Xe ランプの照射後の  $\lambda_{\text{max}}$  の吸光度とをそれぞれ測定し、Xe ランプの照射前の  $\lambda_{\text{max}}$  の吸光度に対する Xe ランプの照射後の  $\lambda_{\text{max}}$  の吸光度の割合 (%) を求めて耐光性を評価した。数値が大きいほど耐光性が良好である。

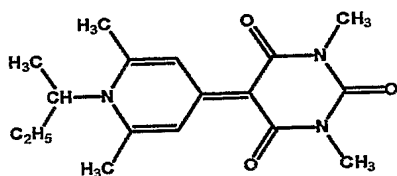
## 【0170】

## (実施例 1~12、比較例 1~8)

表 2 に示した組成の光記録材料について試験を行い耐光性、耐光性を評価した。結果を表 2 に示す。尚、(A) 成分は以下の化合物 (A1、A2) を使用した。

## 【0171】

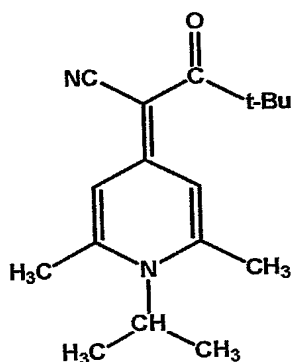
## 【化 58】



(A 1)  
 $\lambda_{\text{max}}=380\text{nm}$   
 $\varepsilon=43000$

【0172】

## 【化 59】



(A 2)  
 $\lambda_{\text{max}}=389\text{nm}$   
 $\varepsilon=41000$

【0173】

## 【表 2】

	A成分	B成分	A/B	(耐光性)%
実施例 1	A 1	B 1	85/15	77.8
実施例 2	A 1	B 1	80/20	85.9
実施例 3	A 1	B 1	70/30	77.3
比較例 1	A 1	B 1	100/0	0
比較例 2	A 1	B 1	90/10	27.0
実施例 4	A 1	B 2	85/15	70.4
実施例 5	A 1	B 2	80/20	78.3
実施例 6	A 1	B 2	70/30	82.8
比較例 3	A 1	B 2	100/0	0
比較例 4	A 1	B 2	90/10	3.9
実施例 7	A 1	B 3	85/15	85.2
実施例 8	A 1	B 3	80/20	84.1
実施例 9	A 1	B 3	70/30	84.3
比較例 5	A 1	B 3	100/0	0
比較例 6	A 1	B 3	90/10	58.9
実施例 10	A 2	B 4	85/15	61.3
実施例 11	A 2	B 4	80/20	93.2
実施例 12	A 2	B 4	70/30	96.6
比較例 7	A 2	B 4	100/0	0
比較例 8	A 2	B 4	90/10	0.5

## 【0174】

表2の結果から、(A)成分/(B)成分=85/15~70/30である光記録材料(実施例1~12)は、照射後 $\lambda_{max}$ の値が照射前の $\lambda_{max}$ の60%以上あり、耐光性に優れることが確認できた。

一方、(A)成分/(B)成分=100/0及び90/10である光記録材料(比較例1~8)は、照射後 $\lambda_{max}$ の値が照射前の $\lambda_{max}$ の60%未満であり、耐光性に劣ることが分かる。

尚、実施例12で使用した光記録材料をオクタフルオロペンタノールに溶解し、0.6wt%に調整した。これをろ過してできた溶解液を直径120mm、厚さ0.6mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100℃で30分間乾燥した。この塗布膜の最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )は、388.5nm、次に大きな最大吸収波長は803.5nmであった。図2に吸収スペクトルを示す。

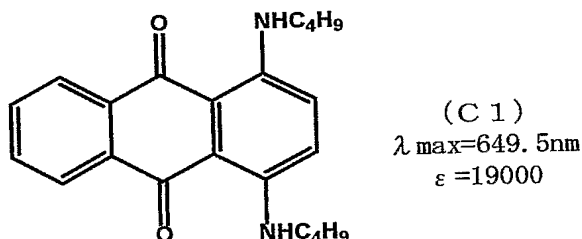
## 【0175】

(比較例9~12)

実施例1で使用した化合物A1と、以下に示す化合物C(C成分:C1~C4)とを表3に示す組成で調製し、耐光性試験を行った。結果を表3に示す。尚、C1は、500nm~900nmの範囲に $\lambda_{max}$ を有するアントラキノン色素であり、C2は、シアニン色素であり、C3は、未含金アゾ化合物であり、C4は、 $\lambda_{max}$ が500nm~900nmの範囲外にある含金アゾ化合物である。また、化合物Cの $\lambda_{max}$ と $\epsilon$ の値は、C1、C2、C4はクロロホルム溶液中、C3はメタノール溶液中の測定値である。

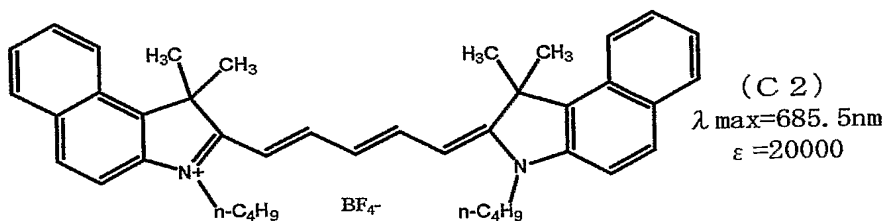
## 【0176】

## 【化60】



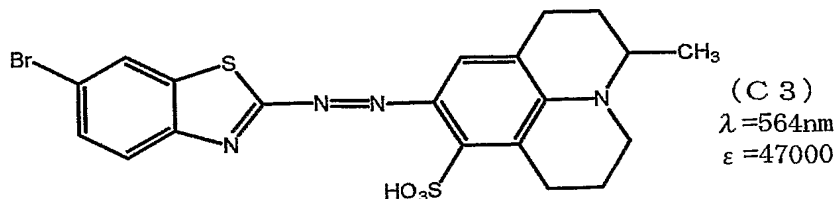
## 【0177】

## 【化61】



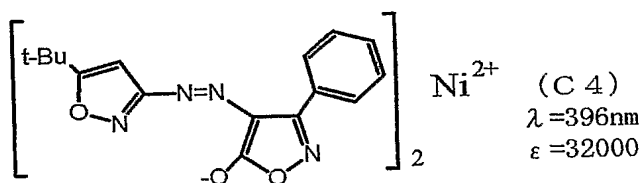
## 【0178】

## 【化62】



## 【0179】

## 【化 6 3】



【0180】

【表 3】

	A成分	C成分	A/C	(耐光性)%
比較例 9	A 2	C 1	70/30	2.9
比較例 10	A 2	C 2	70/30	1.1
比較例 11	A 2	C 3	70/30	6.3
比較例 12	A 2	C 4	70/30	14.1

【0181】

表 3 の結果から、これら（比較例 9～12）は、いずれも耐光性の向上は見られないことが分かる。

【0182】

（実施例 13～16、比較例 13～16）

（1）光学記録媒体の作製例

表 4 に示す組成の光記録材料のオクタフルオロペンタノール溶液（0.6 wt %）を、トラックピッチ 425 nm、溝幅 163 nm、溝深さ 90 nm の溝を有する直径 120 mm、厚さ 0.6 mm の射出成型ポリカーボネート樹脂基板に滴下し、スピナー法により塗布した。なお、塗布は、回転数 600 rpm から 4900 rpm へ 25 秒かけて回転数を上げ、4900 rpm で 5 秒間保持して行った。更に、100℃で 30 分間乾燥し、記録層とした。次いで、スパッタリング法にて銀合金を 100 nm の厚さで成膜し、反射層を形成した。その後、UV 硬化性樹脂からなる保護コート剤をスピナー法により塗布し、UV 光を照射して厚さ 5 μm の保護層を形成させた。更に、遅延硬化型接着剤を用いて、保護層のある面に、厚さ 0.6 mm のポリカーボネート製基板を接着して、評価用の光学記録媒体を作成した。

【0183】

（2）記録例

前述した光学記録媒体を線速度 5.7 m/sec で回転させながら、波長 405 nm（対物レンズの開口数 NA = 0.65）のレーザー光で、（8 T マーク / 8 T スペース）及び（3 T マーク / 3 T スペース）の単一周波数信号を溝上に記録し、それぞれの記録特性を測定した。結果を表 4 に示す。尚、T は、周波数 66 MHz に対応する基準クロック周期である。記録パルスストラテジとして、分割パルス数はマーク長を n T として（n-1）、先頭記録パルス幅 2 T、後続記録パルス幅 0.6 T、バイアスパワー 0.2 mW、再生パワー 0.2 mW、記録パワーを可変とした。

【0184】

【表 4】

	A成分	B成分	A/C	C/N (dB)		記録 感度 (mW)
				8 T	3 T	
実施例 13	A1	B3	80/20	50.8	42.9	10.3
実施例 14	A1	B3	70/30	51.2	43.3	10.0
比較例 13	A1	B3	100/0	50.0	36.1	>12
比較例 14	A1	B3	90/10	49.9	38.9	10.8
実施例 15	A2	B3	80/20	50.0	38.0	11.8
実施例 16	A2	B3	70/30	49.7	41.1	8.6
比較例 15	A2	B3	100/0	42.7	35.6	>12
比較例 16	A2	B3	90/10	48.2	39.0	>12

## 【0185】

表4の結果から、(A)成分/(B)成分=80/20、70/30の光記録材料を使用した光学記録媒体(実施例13~16)の記録特性及び記録感度が向上することが分かる。

## 【0186】

(実施例17~20、比較例17~20)

実施例13~16及び比較例13~16において使用した光学記録媒体について、それぞれ、再生光パワー0.2mWで $10^5$ 回読み込み、8TのC/Nの減少dBを測定し、再生光劣化を比較した。数値が小さいほど再生光劣化が良好である。結果を表5に示す。

## 【0187】

【表 5】

	A成分	B成分	A/C	(再生光劣化)dB
実施例 17	A1	B3	80/20	0
実施例 18	A1	B3	70/30	-3.0
比較例 17	A1	B3	100/0	-12.9
比較例 18	A1	B3	90/10	-4.0
実施例 19	A2	B3	80/20	-0.8
実施例 20	A2	B3	70/30	-0.1
比較例 19	A2	B3	100/0	-10.1
比較例 20	A2	B3	90/10	-2.2

## 【0188】

表5の結果から、(A)成分/(B)成分=80/20、70/30の光記録材料を使用した光学記録媒体(実施例17~20)の再生光劣化が良好であることが分かる。

## 【0189】

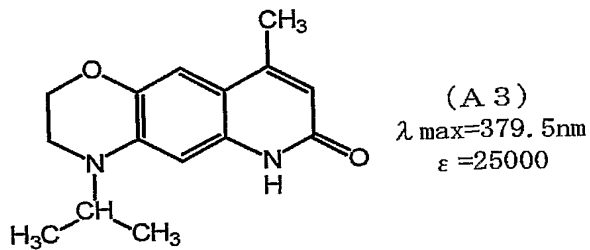
(実施例21、比較例21)

表6に示した組成の光記録材料を用いて、実施例13と同様に光学記録媒体を調製し、記録感度等について測定した。尚、(A)成分は以下の化合物(A3)を使用した。結果を表6に示す。

## 【0190】



## 【化 6 4】



## 【0191】

【表 6】

	A成分	B成分	A/C	CN		記録 感度
				8 T	3 T	
実施例 2 1	A 3	B 3	8 0 / 2 0	5 2 . 9	4 6 . 6	1 0 . 9
比較例 2 1	A 3	B 3	1 0 0 / 0	5 3 . 6	4 4 . 5	1 1 . 6

## 【0192】

表 6 の結果から、記録感度が向上することが分かる。

## 【0193】

(実施例 2 2 ~ 2 5、比較例 2 2 ~ 2 7)

表 7 及び表 8 に示した組成の光記録材料について、TG-DTA (DTG) 測定を行い、熱分解挙動を観察した。TG-DTA (DTG) 測定は、光記録材料の粉末を乳鉢で均一になるようすりつぶし、それぞれのサンプル (約 3.5 mg) を、TG-DTA (DTG) (セイコーインスツルメンツ株式会社製: TG/DTA 6200) を用いて、30℃から600℃まで、10℃/min の速度で昇温しながら、フローガスとして窒素、空気のそれぞれの条件で行った。結果を表 7 及び表 8 に示す、また、測定チャートを、図 3 ~ 図 5 に示す。

## 【0194】

【表 7】

TG-DTA測定 (窒素フロー条件)					
	A成分	B成分	A/B	分解開始 温度	DTG ピーク温度
実施例 2 2	A 2	B 3	8 0 / 2 0	2 7 7 . 7	3 3 9 . 4
実施例 2 3	A 2	B 3	7 0 / 3 0	2 7 1 . 4	3 2 5 . 7
比較例 2 2	A 2	B 3	1 0 0 / 0	2 9 4 . 7	3 4 8 . 0
比較例 2 3	A 2	B 3	9 0 / 1 0	2 8 4 . 3	3 4 4 . 1
比較例 2 4	A 2	B 3	0 / 1 0 0	2 8 4 . 5	2 9 0 . 5

## 【0195】

【表 8】

TG-DTA測定 (空気フロー条件)					
	A成分	B成分	A/B	分解開始 温度	DTG ピーク温度
実施例 24	A 2	B 3	80/20	271. 2	317. 5
実施例 25	A 2	B 3	70/30	264. 2	304. 7
比較例 25	A 2	B 3	100/0	289. 7	344. 3
比較例 26	A 2	B 3	90/10	269. 9	324. 1
比較例 27	A 2	B 3	0/100	266. 6	379. 0

## 【0196】

表 7 及び表 8 の結果から、(A) 成分 / (B) 成分 = 80 / 20、70 / 30 の光記録材料は、単純な重量比以上に TG の分解開始温度が低温側にシフトし、その DTG (TG の微分ピーク) ピーク温度が低下することが分かる。このような熱分解挙動により、光学記録媒体の記録感度等が向上していると考えられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0197】

【図 1】本実施の形態が適用される光学記録媒体を説明する図である。図 1 (a) は、第 1 の実施の形態であり、図 1 (b) は、第 2 の実施の形態である。

【図 2】実施例 12 で使用した光記録材料の吸収スペクトルである。

【図 3】比較例 25 の TG-DTA のチャートである。

【図 4】実施例 25 の TG-DTA のチャートである。

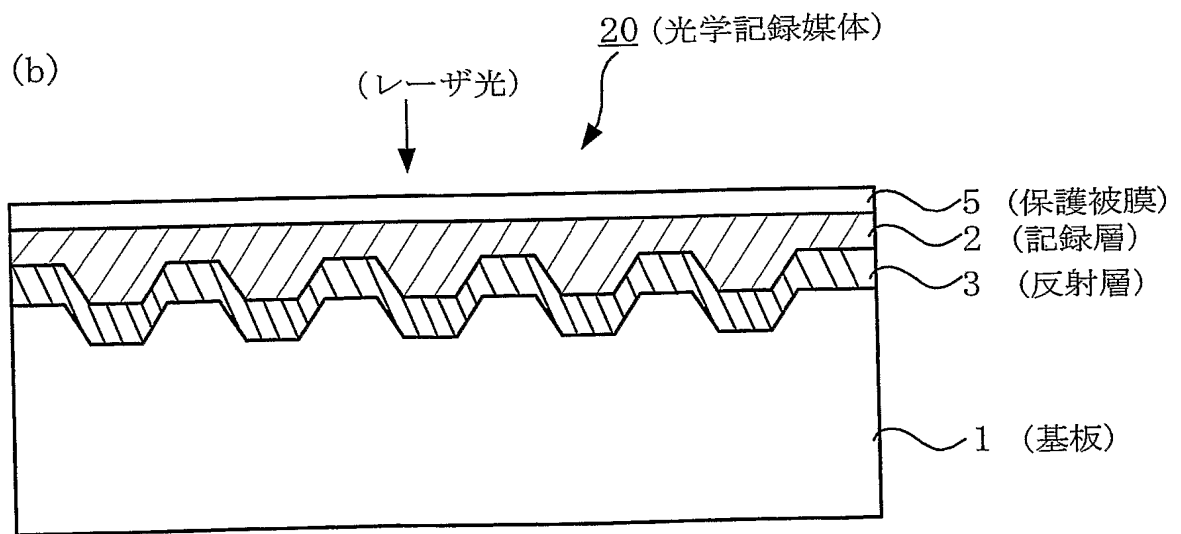
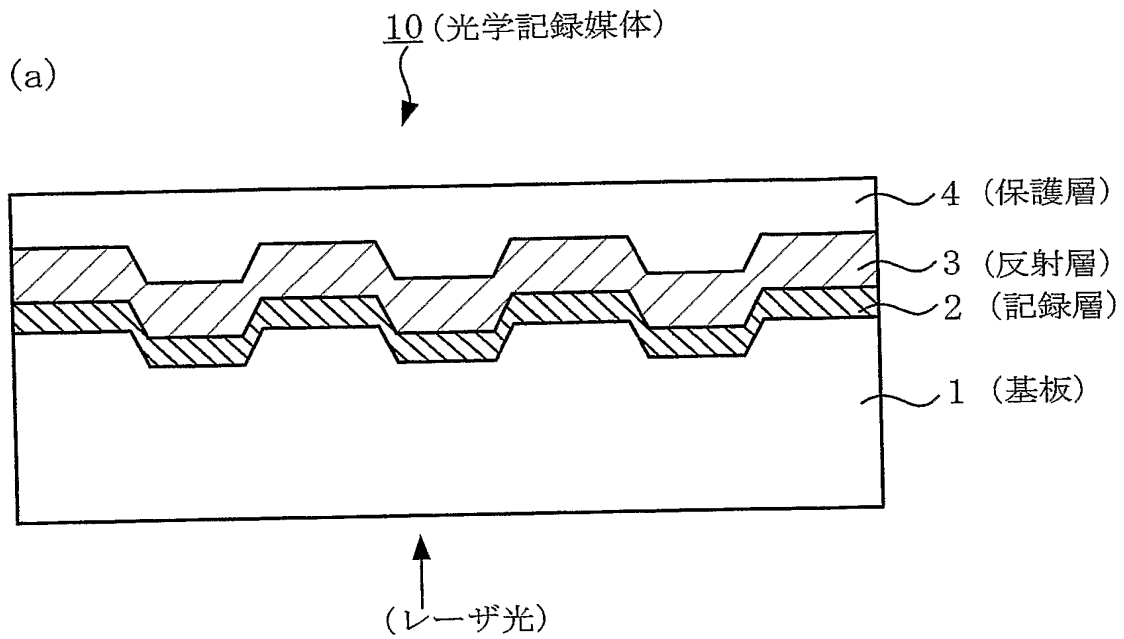
【図 5】比較例 27 の TG-DTA のチャートである。

## 【符号の説明】

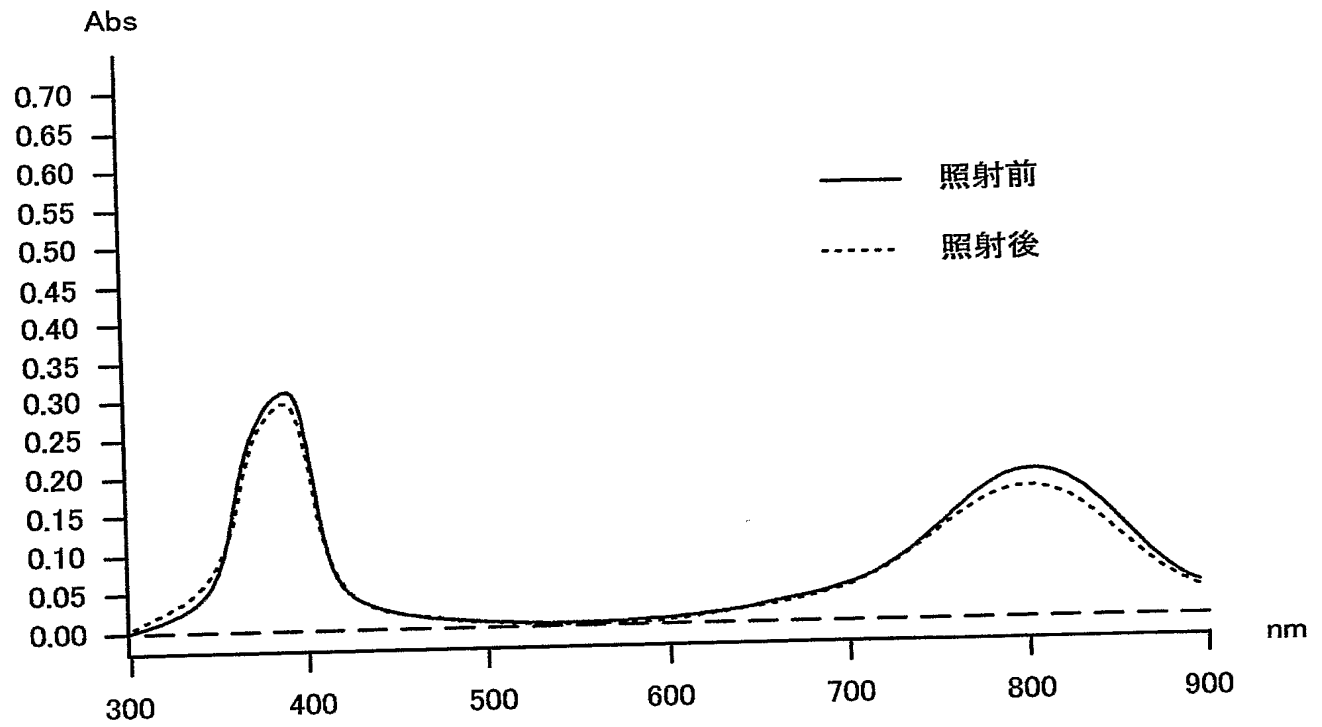
## 【0198】

1 …基板、2 …記録層、3 …反射層、4 …保護層、5 …保護被膜、10, 20 …光学記録媒体

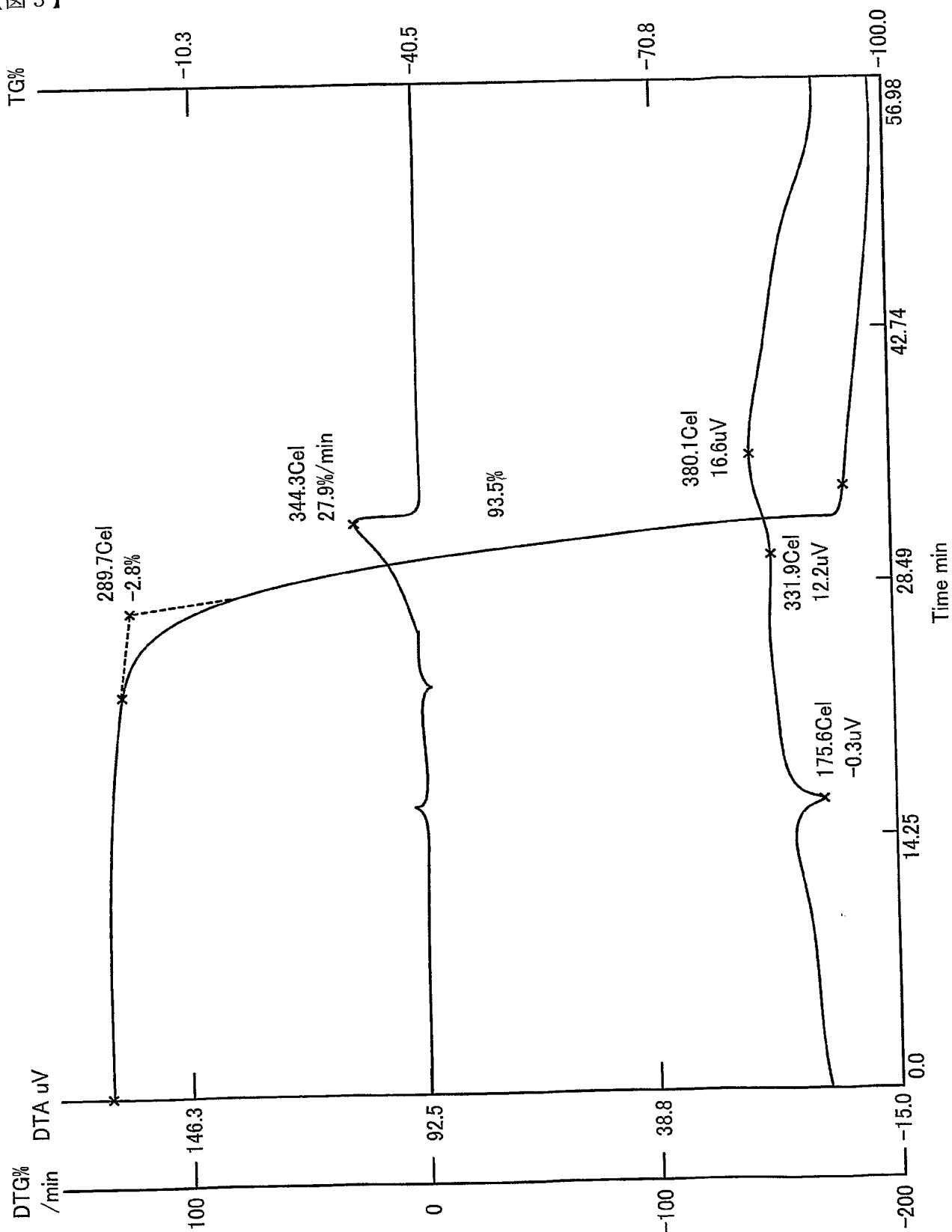
【書類名】 図面  
【図 1】



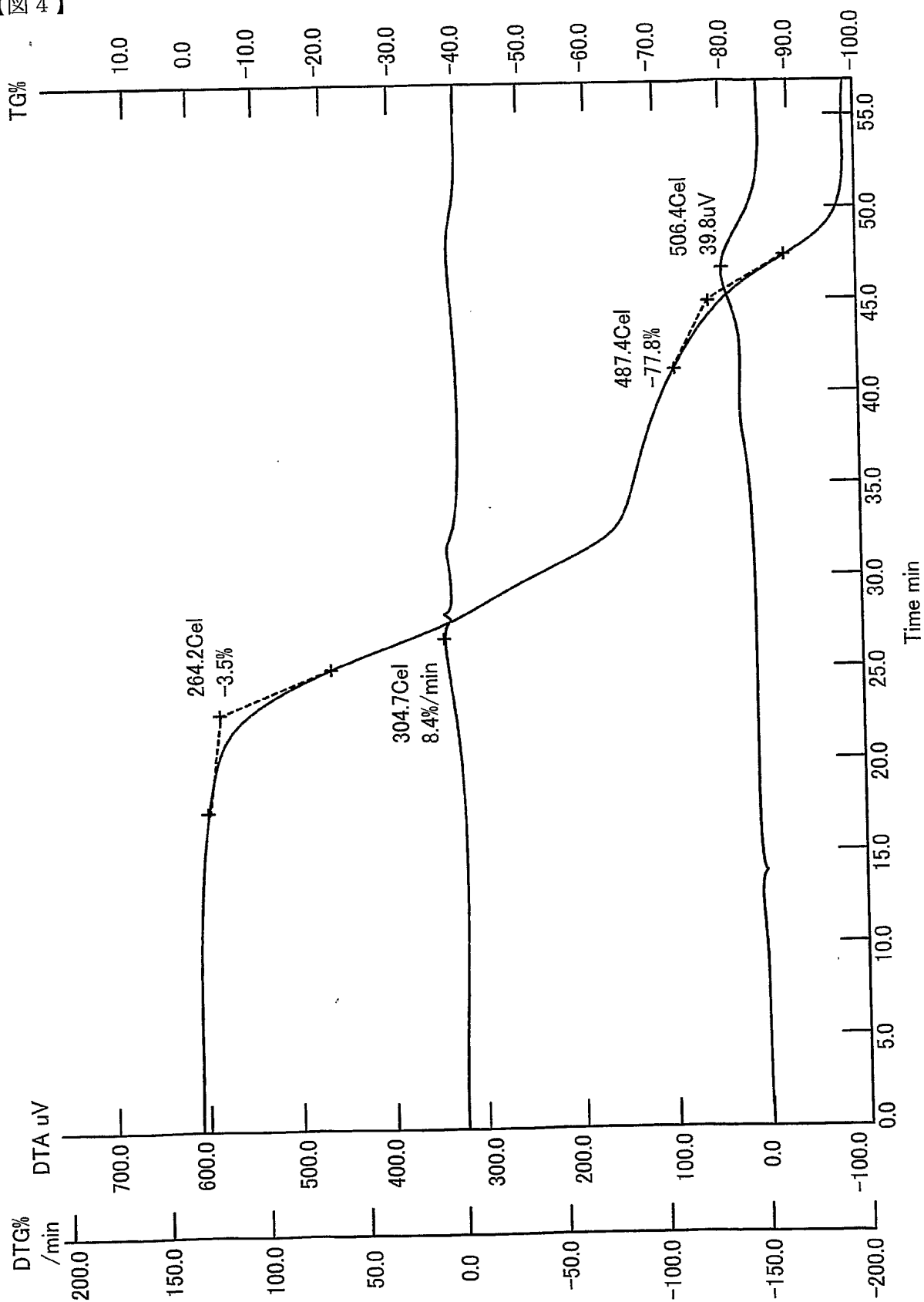
【図 2】



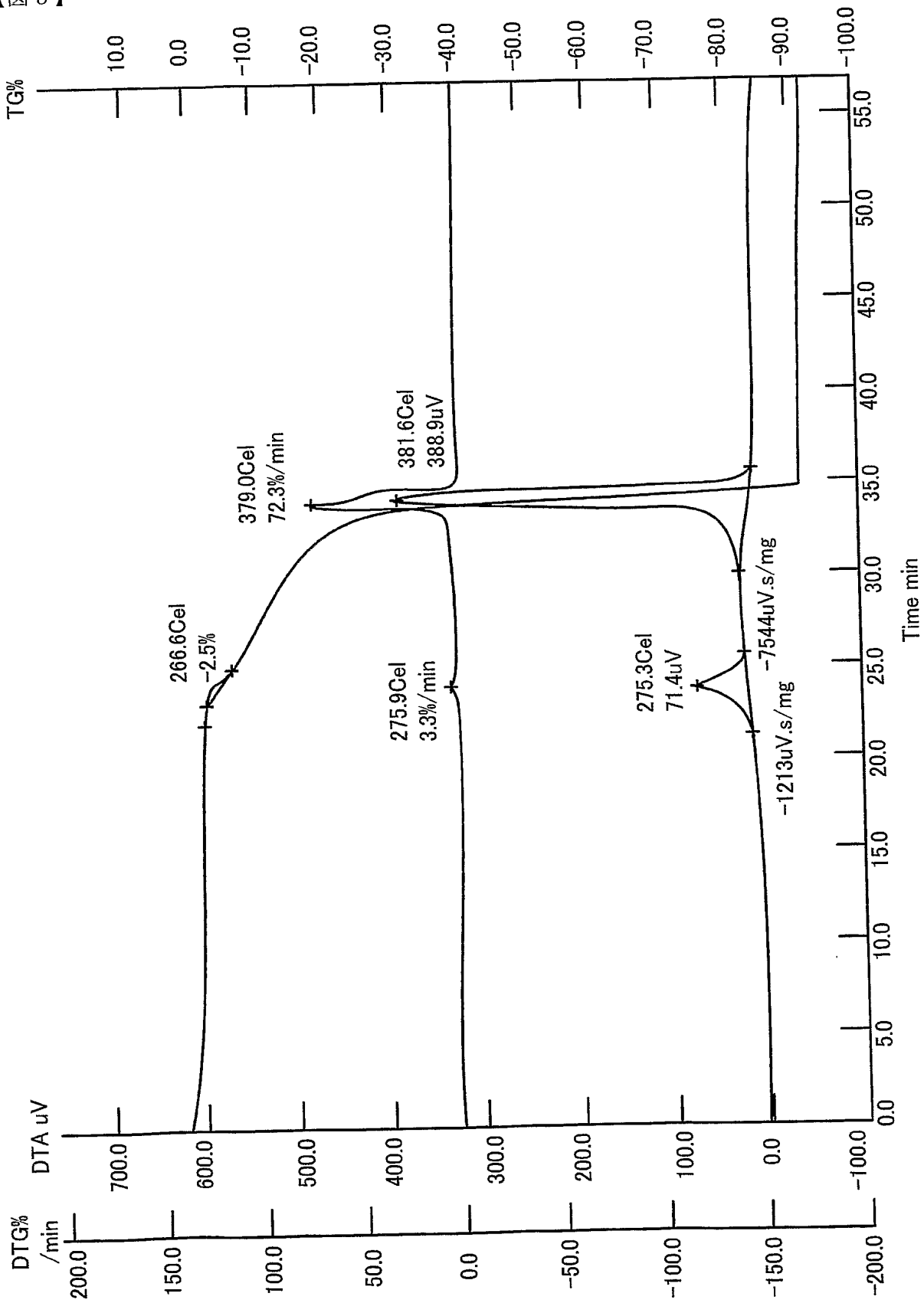
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料を提供すること。

【解決手段】 (A) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 3 4 0 nm 以上 4 5 0 nm 以下であるピロン系有機色素、クマリン系有機色素又はカルボスチリル系有機色素 6 0 重量% 以上 8 5 重量% 以下と、(B) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 5 0 0 nm 以上 9 0 0 nm 以下であるアゾ金属キレート化合物 1 5 重量% 以上 4 0 重量% 以下と、を含有する(但し、(A) 成分と (B) 成分との合計は 1 0 0 重量% である) 光記録材料は、保存安定性、耐光性等の記録特性に優れ、光学記録媒体の基板上への塗布時の製膜性が向上する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号

氏 名

三菱化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 1 4 9 5 2 3 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 2 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝 5 - 3 1 - 1 9

氏 名

三菱化学メディア株式会社

特願 2004-052421

出願人履歴情報

識別番号

[000005810]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所  
氏名

2002年 6月10日

住所変更

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

日立マクセル株式会社